非水体系锂/钠离子电容器研究进展

郎俊伟^{1,2}, 张旭¹, 杨兵军¹, 李红霞^{1,3}, 阎兴斌^{1,2*}

1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 清洁能源化学与材料实验室, 兰州 730000

2. 青岛市资源化学与新材料研究中心, 青岛 266071

3. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050

*通讯作者, E-mail: xbyan@licp.cas.cn

收稿日期: 2018-09-04; 接受日期: 2018-10-15; 网络版发表日期: 2018-12-04

国家自然科学基金(编号: 21673263, 21573265, 21805291)、甘肃省自然科学基金(编号: 18JR3RA389, 1606RJYA258)、青岛市自主创新计划(编号: 16-5-1-42-jch)和中国科学院西部青年学者项目资助

摘要 将超级电容器和锂/钠离子电池进行“内部交叉”, 即在双电层电容器中加入锂/钠离子电池材料, 或在锂/钠离子电池中添加以双电层储能的活性炭电极材料, 将两者的优点有机结合于一体, 构筑锂/钠离子混合电容器, 已引起了广泛的研究和开发. 本文对锂/钠离子电容器的工作原理、发展状况、瓶颈问题和改进方法进行了简要介绍, 结合近几年的文献报道, 按照电极材料的类别, 重点对比评述了同一类电极材料的储锂/钠性能及对应的锂/钠离子电容器的主要研究结果. 钠离子的半径较大, 导致同一电极材料在有机钠盐电解液中的初始比容量和倍率性能低于其在有机锂盐电解液中的性能. 通过开发具有大层间距、分级多孔、表面掺杂、3D结构或多组分复合结构来提高电容型多孔炭材料的比容量, 以及构筑特殊形貌(纳米片/棒、同轴纳米电缆、核壳、海胆、中空等)、金属掺杂、二元或三元复合结构来提高储锂/钠电极材料的动力学特性, 可弥补正负电极储能容量和动力学的差异, 从而实现高的能量密度、功率密度和长循环稳定性. 最后, 本文还对锂/钠离子电容器的发展进行了总结和展望.

关键词 锂离子电容器, 钠离子电容器, 不对称电容器, 能量密度, 功率密度

1 引言

全球环境污染与能源危机日趋严重, 开发可持续发展的新型化学储能装置迫在眉睫. 在诸多的化学储能装置中, 超级电容器和锂离子电池由于特点鲜明而备受关注. 其中, 超级电容器具有优良的脉冲充放电性能和快速充放电性能, 功率密度高($>10 \text{ kW kg}^{-1}$), 循环寿命长(>100000 次), 相对安全, 但其能量密度较

低($5\sim10 \text{ W h kg}^{-1}$)^[1~5]; 锂离子电池工作电压高, 在能量密度方面具有优势($150\sim200 \text{ W h kg}^{-1}$), 是目前最有发展潜力的二次电池, 然而其功率密度相对较低($<1 \text{ kW kg}^{-1}$)、低温性能较差、循环寿命短(<1000 次), 特别是不能够在大电流密度下进行充放电^[6~8]. 因此, 无论是受超级电容器低的能量密度还是锂离子电池低的功率密度的限制, 它们在单独使用过程中均无法满足当前快速发展的现代交通电气化装置的需求.

引用格式: Lang J, Zhang X, Yang B, Li H, Yan X. Research progress in nonaqueous lithium/sodium-ion capacitors. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1478–1513, doi: 10.1360/N032018-00204

自2001年起,将超级电容器和锂离子电池进行“内部交叉”的研究逐渐兴起,即在双电层电容器中加入锂离子电池材料,或在锂离子电池中添加以双电层储能的活性炭电极材料,将两者的优点有机结合于一体,构筑成锂离子电容器.如图1所示,锂离子电容器拥有电池和电容器的双重特性,具有比常规电容器能量密度大,比锂离子电池功率密度高的优点,已得到了广泛的研究和开发,商品化锂离子电容器也已经问世,并在风力发电、短时停电补偿装置、混合动力工业机械、微型电动车等领域开始示范应用^[9-13].

此外,由于锂元素储备资源有限且在全球分布不均,锂离子电池的快速增长已使得产业上游锂盐的价格不断攀升.在锂离子电容器中,负极材料的预嵌锂是保证电容器具有优异电化学性能的关键核心技术,而实现预嵌锂技术需要消耗更多的锂资源,这样势必会为锂离子电容器的大规模应用带来资源和成本问题.因此,从能源发展和利用的长远需求来看,利用地球储量丰富且更低廉的材料来代替锂就显得尤为重要.钠元素是仅次于锂的第二轻的金属元素,并且与锂元素处于同一主族,与锂具有相似的物理化学性质和电化学储能机制,在地球上储量丰富,原材料成本低廉.这些特点促使钠离子电容器于2012年开始逐渐被关注并迅速发展起来^[14-16].

2 储能原理及瓶颈问题

锂/钠离子电容器一般采用耐压高的有机锂/钠盐作为电解液,一个电极采用锂/钠离子电池电极,另一个电极采用超级电容器炭电极,具有较高电位的电极作正极,有较低电位的电极作负极.因此,锂/钠离子电容器能够充分利用两电极材料的电压工作区间,在不损失电容量的情况下,有效拓宽超级电容器的电压窗口,从而实现电容器能量密度的提高.需要指出的是,超级电容器活性炭材料在有机锂盐和有机钠盐里的开路电位分别是3 V vs. Li^+/Li 和2.7 V vs. Na^+/Na ,电位窗口在2~4.6 V范围内,高于开路电位时发生的是阴离子的吸/脱附行为,低于开路电位时发生的是锂/钠离子的吸/脱附行为.因此根据对电极的对锂/钠电位窗口的大小,炭材料有时作负极有时可作正极.根据所用正负极材料的不同,锂/钠离子电容器可以分为4种:第一种也是研究最多的一种,即采用低放电电位的锂/钠离子电

性能	双电层电容器		超级电容器	锂/钠离子电容器	锂/钠离子电池
	水系	有机系			
单体电压 (V)	0~1V	0~2.7	0~3.5	0~4.5	2.5-4.3
能量密度 (Wh kg^{-1})	~1	2~6	8~15	12~51	150-200
功率密度 (kW kg^{-1})	1~5	5~10	5~10	1~10	<1
特点	能量密度低、功率密度大、循环寿命长		能量密度较低、功率密度高、循环寿命长	能量密度较高、功率密度大、循环寿命较长	功率密度低、能量密度高、循环寿命差

图1 各种电容器和锂/钠离子电池的主要性能指标(网络版彩图)

Figure 1 The main performance of various capacitors and lithium/sodium ion batteries (color online).

池电极,如石墨^[17,18]、硅^[19,20]、硬炭^[21-23]、软炭^[24]、金属化合物^[25-27]、金属钛酸盐^[9,28,29]等作为负极,具有高电压充放电行为的超级电容器炭电极,如活性炭(AC)^[30-32]、碳纳米管(CNT)^[33]、石墨烯^[34-36]等作为正极;第二种是采用高电位的嵌锂/钠化合物,如锂/钠的磷酸盐^[37-39]、锰镍钴氧化物^[40-42]等作为正极,超级电容器电容型炭材料作为负极;第三种是将超级电容器活性炭材料与锂离子电池正极内并联到同一个正极上,再结合锂/钠离子电池负极,这种锂/钠离子电容器也称为锂/钠离子电池电容^[43,44];第四种是正负电极材料都用多孔炭材料,也称为“双碳”型锂/钠离子电容器^[45-47].以第一种锂/钠离子电容器为例,其工作原理如图2所示:充电时,电解液中的锂/钠离子嵌入到负极材料中形成嵌锂/钠石墨、硬炭或化合物,同时,电解液中的阴离子则吸附在活性炭正极表面形成双电层;放电时,锂/钠离子从负极材料中脱出回到电解液中,正极活性炭与电解液界面间产生的双电层解离,阴离子从正极表面释放,同时电子从负极通过外电路到达正极^[48].

目前已报道的锂离子电容器中,负极材料大多采用石墨、硬炭或可嵌入/脱出金属离子的嵌入式氧化物(如钛酸锂(LTO)、 TiO_2 、 Nb_2O_5 等化合物),而正极材料大多采用活性炭.对于石墨电极而言,石墨的嵌锂电位低(接近 Li^+/Li),体积密度大($>1.5 \text{ mg cm}^{-3}$),性能稳定,理论容量高(372 mA h g^{-1}),所组装的锂离子电容器的电位可以达到4.5 V或者更高.但其倍率性能差,还需要对石墨电极进行预嵌锂过程,这明显加大了

图2 锂/钠离子电容器的电化学反应机理图^[48] (网络版彩图)

Figure 2 Working mechanism of lithium/sodium ion capacitors [48] (color online).

商业化的难度^[49,50]。对于LTO电极而言,它是零相变材料,不会形成固体电解质界面膜(SEI膜),不需要预嵌锂,理论比容量为 175 mA h g^{-1} ,是目前已知倍率性能最好的电池材料,但是其导电性差,放电电位高(1.55 V),导致所组装的锂离子电池电压窗口低(<3 V),比能量受到限制^[51,52]。其他化合物负极材料大多数导电性差、层间距较小,在充放电过程中材料易发生不可恢复的体积膨胀和结构塌陷,因此导致锂离子电池的倍率性能低,循环稳定性也较差^[26,53~55]。此外,锂离子电池的正极多用多孔活性炭材料,多孔炭在有机锂盐电解液中的双电层性能良好,电位可达4.5 V (vs. Li/Li^+),是理想的锂离子电池正极材料,且其倍率性能和循环稳定性俱佳^[56,57]。然而,目前我国市场上的电池生产企业主要采用进口活性炭为电极材料,其成本高,价格贵。此外,由于碳电极材料的表面利用率低,导致其比电容低(有机锂盐中仅 35 mA h g^{-1} 左右)。综上,如图3所示,虽然锂离子电池的能量密度相对于超级电容器来说有了很大程度的提升,但其存在重大的瓶颈问题:正负电极的比容量和动力学匹配性不佳,导致所组装的锂离子电池在大电流充放电密度下所输出的能量密度较低且循环寿命差,这严重的制约了锂离子电池在工业上的发展和应用。

钠离子电容器的发展处于起步阶段,与锂离子电池相似,它的负极材料大多采用硬炭、钛酸钠、 TiO_2 、氧化铌、钠离子超导体或硫化物等,而正极材

- 电容型活性炭电极材料 → 能量密度,但商品化活性炭的比容量难以提升;
- 电池型负极材料 → 功率密度,但其动力学性能与活性炭电极差距甚大;
- 电解液与正负电极材料的匹配性 → 电极材料性能的发挥。

设计思路: 电极材料、电解液和器件结构优化综合考虑、科学统筹

图3 锂/钠离子电容器的瓶颈问题(网络版彩图)

Figure 3 Bottlenecks of lithium/sodium ion capacitors (color online).

料大多采用电容型活性炭材料。近几年的研究发现,钠离子电容器也在很大程度上提高了双电层电容器的能量密度和钠离子电池的功率密度。然而,由于钠离子的相对原子质量和有效离子半径(22.99, 1.02 Å)明显大于锂离子(6.94, 0.76 Å),使得像石墨这样层间距窄的传统插入型锂离子电池负极材料不能用作钠离子电容器的负极。另外,大粒径的钠离子在电化学反应过程中会导致大部分电极材料发生显著的结构变化,降低充放电速度。也就是说,大粒径的钠离子导致钠离子电容器正负电极的动力学差异较锂离子电池更大^[58,59]。

电极材料是影响电容器性能的最关键因素,依据短板效应,锂/钠离子电容器的能量特性取决于电容型炭材料,功率特性取决于插入型储锂/钠电池电极材料。锂/钠离子电容器可通过调节正负电极材料的容量和动力学匹配性来实现高的能量密度和功率密度。基于此,研究者近年来正致力于开发具有高比容量的电容型多孔炭材料和具有良好动力学特性的储锂/钠电极材料来弥补两电极储能容量和动力学上的差异。本文以近几年发表的学术文献为依据,分别对比介绍了同一类电极材料的储锂/钠性能及对应的锂/钠离子电容器的研究进展和取得的主要结果。

3 电池型负极材料

3.1 石墨

石墨是被广泛研究并已用作商业锂离子电池的负极材料,它价格低廉,嵌锂电位<0.1 V vs. Li/Li^+ ,所组装的锂离子电池的电位可以达到4 V甚至4.5 V。Vuorilehto等^[18]以石墨为负极、碳化物衍生碳为正极制备的锂离子电池在2~4 V电位窗口内的能量密度高达 90 W h kg^{-1} ,明显高于相同条件下制备的LTO基

锂离子电容器(30 W h kg^{-1})。Kim等^[50]分别以天然石墨、人造石墨和硬炭为负极,活性炭为正极,制备出了3种锂离子电容器,结果发现,虽然石墨基锂离子电容器的能量密度高达 130 W h kg^{-1} ,但是循环稳定性很差,反复充放电10000次之后,天然石墨和人造石墨基锂离子电容器的容量保持率分别为41%和29%,明显低于硬炭基锂离子电容器(83%)。选用高比表面积(SSA)的活性炭为正极材料可在一定程度上提高石墨基锂离子电容器的性能,例如, Lee等^[17]以天然石墨为负极,牧豆树衍生高SSA活性炭为正极,构筑出的锂离子电容器的能量密度高达 $162.3 \text{ W h kg}^{-1}$,最大功率密度为 3 kW kg^{-1} ,7000次循环后容量保持率为79%。Huang等^[60]以斯里兰卡石墨矿为原料,通过高温净化得到高纯脉状石墨材料,如图4所示,该材料的放电容量高达 384 mA h g^{-1} 。与多孔炭正极联用,得到的锂离子电容器的能量密度高达 86 W h kg^{-1} ,最大功率密度大于 10 kW kg^{-1} 。综上,石墨用作锂离子电容器负极材料的理论比容量不够高,倍率性能较差,这一缺点抑制了商用锂离子电容器能量密度的提升。此外,还需要对石墨电极进行预嵌锂,这明显加大了商业化的难度。

在钠离子电容器方面,由于钠离子的半径大于锂离子半径,因此钠离子不能像锂离子那样嵌入到石墨

层间;另一方面,由于金属钠的化学电位高于炭材料活性位点的电位,因此没有足够的能量推动钠离子嵌入到石墨层间,而是沉积在电极表面;虽然在氩气或真空条件下加热可将少量钠离子嵌入到石墨中形成 NaC_{64} ,但钠离子的嵌入量与锂离子相比相当少。也有文献报道,当层间距 $>0.37 \text{ nm}$ 时,钠离子才能进入到石墨层间,因此膨胀石墨或许可以作为钠离子电容器的负极材料,但到目前为止还没有被系统研究过^[61]。

3.2 硅

硅基负极材料因其储量丰富、成本低廉、理论比容量高($>4200 \text{ mA h g}^{-1}$)、氧化还原电位低($0.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$)等优势一直备受广泛关注。但是硅在充放电过程中会发生巨大的体积变化以及表面形成不稳定的SEI膜,从而导致其粉化并极易从基底脱落,使得硅基电池在几个循环之后失效,这些缺陷阻碍了其在储能领域的实际应用。近年来,针对上述问题,研究者采取了许多措施。例如, Li等^[62]采用高真空磁控溅射的方法把硅材料沉积在垂直的碳纤维阵列上,来改进硅负极材料的倍率性能和循环稳定性,所得硅基负极在 $C/2$ 的小电流下比容量高达 3000 mA h g^{-1} ,倍率可达 4.7 C 。当与具有相同结构的 TiO_2 正极搭配时,构筑出的锂离子

图4 (a) 高纯脉状石墨材料的透射电子显微镜照片; (b~d) 单电极及锂离子电容器的电化学性能^[60] (网络版彩图)

Figure 4 (a) TEM image of PVG; (b~d) the electrochemical performances of PVG/Li half-cell and the lithium ion capacitor ^[60] (color online).

子电容器的电位窗口为0.5~2 V, 能量密度达 103 W h kg^{-1} , 功率密度最高达 56 kW kg^{-1} . Wang等^[63]利用B掺杂来改善Si/SiO₂/C负极的倍率性能, 所得材料在电流密度为 0.6 A g^{-1} 时的比容量约为 1400 mA h g^{-1} , 当电流密度高达 6.4 A g^{-1} 时, 比容量依然高达 685 mA h g^{-1} , 为未掺杂材料的2.4倍. B-Si/SiO₂/C//AC锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别是 128 W h kg^{-1} 和 9.7 kW kg^{-1} , 6000次循环后容量保持率为70%. Liu等^[64]采用聚乳酸图案技术(图5)在铜箔上制备了在高电流密度时也具有最低剪切应力的硅电极, 这种方式在增大电极比表面积的同时还能在很大程度上减轻体积膨胀压力, 比容量达 2500 mA h g^{-1} . 所得硅基负极//AC锂离子电池在循环15000次之后容量无衰减, 能量密度(90 W h kg^{-1})分别是EDLC、AC//LiMn₂O₄和Si//AC基锂离子电池的9、2和1.5倍. Lee等^[65]采用水热方法制备出了Si/RGO复合材料, 与2D功能碳材料组装出了锂离子电池, 能量密度高达 290 W h kg^{-1} , 功率密度为 1 kW kg^{-1} 时能量密度依然高达 182 W h kg^{-1} , 且3000次循环之后容量保持率为85%. 以上这些独特的复合结构不仅可以有效缩短离

子迁移和电子传输的距离, 加速电解液离子快速扩散至活性材料表面, 而且有利于增加储锂活性位点, 提高赝电容存储, 从而提升材料的电化学性能.

在钠离子电容器方面, 目前还未发现使用硅基材料作为负极的文献报道.

3.3 硬炭

硬炭是一种具有无定型结构的炭材料, 具有高度无序不规则结构, 是一种难石墨化的炭. 常见的硬炭有树脂炭、炭黑、有机聚合物热解炭等, 它们价格低廉, 层间距远大于石墨, 其相互交错的层状结构使得锂/钠离子可以从各个方向以一种类似吸附的过程嵌入和脱出. 硬炭与电解液相容性也好于石墨材料, 且在充放电过程中结构稳定, 因此硬炭具有嵌锂/钠容量高(理论容量一般可达 $500\sim700 \text{ mA h g}^{-1}$)和循环寿命长等优势. Zheng等^[66]以硬炭为负极、活性炭为正极, 组装出了软包型锂离子电池样件, 该样件基于器件整体质量的能量密度高达 30 W h kg^{-1} , 1000次循环后容量保持率为80%; 当选用LiCoO₂+AC做双面正极时^[67], 所得锂离子电池真正兼具了高能量密度和高功率

图5 硅电极制备示意图(a~d)及所得锂离子电池的循环寿命(e)和Ragone图(f)^[64] (网络版彩图)

Figure 5 (a~d) Schematic diagrams of the micropatterned transfer process; (e) the cycle performance and (f) ragone plots of the lithium ion capacitors ^[64] (color online).

密度, 当功率密度在 $80\sim 300\text{ W kg}^{-1}$ 范围内的能量密度都很高, 最高可达 150 W h kg^{-1} , 5000次循环后容量保持率为87%. Ma等^[23,68]发现, 锂离子电容器的循环稳定性主要受硬炭负极控制, 负极内阻的增加和锂在负极中的消耗为关键影响因素. Cao等^[69]研究发现, 高无序度和丰富的孔道结构有助于提升硬炭材料的储锂性能, 他们通过热解酚醛树脂得到了这种硬炭材料, 该材料的可逆比容量高达 526 mA h g^{-1} , 与活性炭正极搭配组装出的锂离子电容器的能量密度高达 22.6 W h kg^{-1} (基于器件整体质量), 约为市售超级电容器能量密度的3倍, 3000次循环后容量保持率高达90.4%.

Madhavi等^[70]研究发现, 天然植物衍生硬炭在不同电解液中的行为区别很大, 在有机锂盐和有机钠盐电解液中的初次放电比容量分别为 350 和 216 mA h g^{-1} (图6). 当同时选用椰壳活性炭作为正极材料时, 所得锂离子电容器和钠离子电容器的能量密度分别为 121 和 82 W h kg^{-1} , 8000次循环之后容量保持率分别为83%和60%. Ajuria等^[71]以橄榄核为碳源, 热解得到低SSA的硬炭负极材料, 并进一步用KOH活化得到高SSA的活性炭正极材料. 所得硬炭材料在有机锂盐和有机钠盐电解液中的可逆比容量分别为 290 和 243 mA h g^{-1} , 比容量差异主要表现在低电压处, 此阶段对应的是金属离子可逆插入硬炭孔道的过程. 随着电流密度的增加, 硬炭在这两种电解液中的比容量差

异变大. 同时选择橄榄核衍生活性炭为正极材料时, 所得锂离子电容器和钠离子电容器的初始能量密度均为 100 W h kg^{-1} , 但是钠离子电容器的功率密度(7 kW kg^{-1})和循环稳定性(5000次循环容量保持率为70%)均比锂离子电容器(10 kW kg^{-1} , 90%)差. 由此可见, 钠离子的半径较大, 导致其在电极材料表面和内部的扩散动力学变缓慢、活性物质利用率低, 致使同一硬炭材料在有机钠盐电解液里的初始比容量和循环稳定性都不及在有机锂盐电解液的性能, 相同条件下组装出的钠离子电容器的能量密度和循环稳定性也较锂离子电容器差. 本课题组^[72]经过高温炭化聚苯胺纳米管得到了纳米管状的硬炭材料, 该材料具有分级多孔、大的层间距和少量N掺杂结构, 作为负极时的可逆容量高达 419.5 mA h g^{-1} , 且具有良好的倍率性能. 我们构筑的硬炭//活性炭钠离子电容器的能量密度高达 133 W h kg^{-1} , 在 14.25 kW kg^{-1} 的高功率密度下依然保持有 100.9 W h kg^{-1} 的高能量密度, 在 $1.5\sim 3.5\text{ V}$ 电位窗口下循环12000次后容量保持率高达82.5%.

综上所述, 硬炭基锂/钠离子电容器的能量密度和循环稳定性等整体性能大都优于石墨基锂/钠离子电容器. 然而, 这些数值仍然不能满足市场需求, 还需要继续增进. 另外, 硬炭储钠机理存在各种不同的解释, 至今尚无定论, 仍需要对硬炭材料的不同组成、结构和电化学特性进行更加全面的研究和分析.

图6 硬炭材料在有机锂盐和钠盐电解液里的充放电曲线(a, b)和所得锂/钠离子电容器的Ragone曲线(c)^[70] (网络版彩图)

Figure 6 (a, b) The charge-discharge curves and cycling profiles of Li/HC and Na/HC cells; (c) the Ragone plot of lithium and sodium ion capacitors [70] (color online).

3.4 软炭及其他多孔炭材料

软炭是一种经低温炭化后得到的无定型的、可以石墨化(它在2500℃的高温下易石墨化)的炭材料. 软炭的石墨化程度较低、微晶尺寸小、晶体结构不完整、层间距较大, 与电解液具有很好的相容性, 无明显充放电平台. 常见的软炭有石油焦、针状焦、中间相沥青、中间相炭微球等, 其中中间相炭微球是研究和应用最多的负极材料^[73~75]. 在锂离子电池领域, Zheng等^[76]发现, 采用硬炭或软炭为负极所得的锂离子电池的倍率性能和循环稳定性均明显好于采用石墨为负极的锂离子电池. Balducci等^[77,78]发现, 使用软炭作为负极材料时, 锂离子的插入过程并没有像石墨负极那样在每一个插入阶段都会受到阻碍(图7), 而是在整个电压窗口区间没有明显改变. 使用软炭做负极的锂离子电池的能量密度较使用石墨负极提高了35%, 初始能量密度超过了100 W h kg⁻¹, 4.5 A g⁻¹高电流密度下的能量密度和功率密度分别为48 W h kg⁻¹和9 kW kg⁻¹, 并可保持该数据性能达50000次循环之久^[79]. Park等^[80]将导电聚合物加入到软炭负极中来提

高其锂离子快速插入行为. 他们发现, 掺入1%的PED-OT-PSS之后, 软炭材料的倍率性能得到了明显提升, 所得锂离子电池在5000次循环之后的容量保持率从63.3%提高到了85%.

在钠离子电容器领域, Wang等^[81,82]发现, 无定型的软炭材料在有机钠盐电解液中表现出了优异的倍率性能和循环稳定性. Xu等^[83]将热解PTCDA聚合物所得的软炭作为钠离子电容器的负极材料, 其储钠比容量为186 mA h g⁻¹. 当采用石墨为正极时组装出的双离子电容器的平均放电电压为3.58 V, 可逆比容量为103 mA h g⁻¹, 800次循环之后容量保持率为81.8%. 此外, 由于一些文献中所用的负极炭材料并未明确标明是否为软炭材料, 所以将有些软炭和新型多孔炭负极材料的内容统一合并到了后面的“双碳”电容器部分.

3.5 金属钛酸盐

钛酸锂(LTO)是最早作为锂离子电池负极的材料, 其中对于具有尖晶石结构的Li₄Ti₅O₁₂研究最广泛, 它在脱嵌锂过程中的体积变化仅有2%, 被称为“零应

图7 (a) 软炭的结构; (b) 单电极性能图; (c) 锂离子电池的充放电及(d) Ragone曲线^[77,79] (网络版彩图)

Figure 7 (a) The structure of the soft carbon; (b) the electrochemical performance of soft carbon/Li half-cell; (c, d) and the lithium ion capacitors and the Ragone plot^[77,79] (color online).

变材料”。LTO作为锂离子电容器的优点是因高的充放电平台而避免了SEI膜的形成,减少了锂枝晶的产生,循环稳定性好。然而,其低的储锂容量和电子电导率($10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$)阻碍了其在锂离子电池中的广泛应用。目前,有关LTO的改性研究主要包括纳米尺寸材料的合成和用导电材料对其进行表面修饰和包覆等,已取得明显进展。例如,Chen等^[84]采用溶剂热和后续热处理方法得到了高比容量(207 mA h g^{-1})的钛酸锂/石墨烯(LTO/GNs)复合负极材料,20 C时的比容量依然高达 123 mA h g^{-1} 。所构筑的LTO/GNs/石墨烯-蔗糖衍生碳锂离子电容器的最高能量密度为 95 W h kg^{-1} ,100 C的高功率下能量密度为 32 W h kg^{-1} 。Yan等^[85]采用一步溶胶-凝胶法制备出了LTO/GNs复合负极材料,初始比容量(169 mA h g^{-1} ,0.2 C)一般,但倍率性能尤为突出(126 mA h g^{-1} ,20 C)。当与AC正极搭配时,所得锂离子电容器的最高能量和功率密度分别为 $120.8 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 1.5 kW kg^{-1} 。Ma等^[9]采用一步喷雾干燥结合固相反应法得到了3D LTO/GNs纳米复合材料,初始容量为 $174.4 \text{ mA h g}^{-1}$,40 C时的容量保持率高达51.9%,所得LTO/GNs//AC锂离子电容器的能量密度为传统超级电容器的3倍,20000次循环之后容量保持率高达90%。为了进一步提高LTO的倍率性能,Naoi等^[86]采用简单超高离心压下的溶胶-凝胶方法,并结合瞬间热处理技术

将LTO微小晶体(5~20 nm)成功均匀地接枝到碳纤维上,在300 C的高电流密度下,所得LTO/CNF的容量依然高达 158 mA h g^{-1} ,9000次循环之后容量保持率为90%(图8)。

除了用纳米炭做载体,其他金属掺杂也能在很大程度上提高LTO的导电性和材料利用率。Yoon等^[87]采用固相方法对LTO进行了 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 或 Mg^{2+} 掺杂处理,结果发现 Cr^{3+} 和 Mg^{2+} 掺杂可以增强LTO的导电性,而 Al^{3+} 掺杂可以增进LTO的可逆容量和循环稳定性。Madhavi等^[88]采用固态反应法制备了具有亚微米尺寸的 LiCrTiO_4 ,该材料具有 155 mA h g^{-1} 的储锂容量和长循环稳定性。此外,层状氢钛酸盐(HTO)^[26,89]因高比表面积、良好导电性和离子导电性、大可用空间(0.65~0.85 nm)也已成为吸引人的锂离子电池负极材料。Wang等^[90]通过水热方法制备出了3D自支撑HTO超长纳米阵列,该负极材料具有明显高于LTO的储锂容量($487.7 \text{ mA h g}^{-1}$)和明显优于 TiO_2 的倍率性能,所得HTO//AC锂离子电容器的能量密度高达 93.8 W h kg^{-1} ,最高功率密度为 15 kW kg^{-1} ,3000次循环后容量保持率为78.8%。Lee等^[91]通过物理混合方法将LTO的良好循环稳定性与HTO的优异倍率性能结合在一起,发现LTO/HTO质量比为8:2时THO-LTO材料及THO-LTO//AC锂离子电容器的容量、倍率和循环稳定性最佳,

图8 (a) LTO纳米晶/碳纤维材料的两步法制备示意图; (b~d) 单电极及锂离子电容器的电化学性能图^[86] (网络版彩图)

Figure 8 (a) The schematic illustration of the two-step formation procedure of the LTO/CNF composite; (b~d) the electrochemical performance of the LTO/Li half-cell and the lithium ion capacitors ^[86] (color online).

10000次循环之后容量保持率高达96.9%。从以上结果可以看出, 与炭载体进行纳米复合、金属掺杂和多元复合都能在一定程度上提高LTO材料的导电性和材料利用率, 进而提高LTO基锂离子电容器的倍率性能和循环稳定性, 然而, 这些改进对LTO的平台电位未做任何影响, 依然改变不了LTO基锂离子电容器电压窗口低的问题, 对能量密度的提升程度也有限。

钛酸钠(NTO)作为钠离子电池负极材料, 在充放电过程中有2个钠离子可逆脱嵌, 对应理论比容量约为 200 mA h g^{-1} , 储钠电位约为 $0.3 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ 。Bhat等^[92]报道了 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ 作为钠离子电容器的负极材料, 在钠离子插入/脱出过程中呈现出一种单相固溶体反应, 且具有良好的动力学行为, 未出现明显的结构塌陷, 1 mV s^{-1} 时的电容型容量贡献为86%。 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ //AC钠离子电容器的电位窗口为 $1\sim 4.5 \text{ V}$, 最高能量和功率密度分别为 54 W h kg^{-1} 和 5 kW kg^{-1} , 循环2000次之后容量保持率为75%。Shaijumon等^[93]验证了 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 作为钠离子电容器负极材料的可行性, 他们通过水热技术获得了具有层状结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 材料, 半电池测试显示在 1 mV s^{-1} 时电容型容量贡献为57.2%。所得 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ //AC钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 6.5 W h kg^{-1} 和

11 kW kg^{-1} , 3000次循环后容量保持率为92%。为了提高NTO的钠离子插入/脱出动力学和循环稳定性, Zhang等^[94]让 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 在1D CNTs上原位生长得到一种同轴纳米电缆结构的复合负极材料(图9), 所得 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @CNT负极的可逆容量为 344 mA h g^{-1} , 且扫描速度越大赝电容贡献也越大, 5 mV s^{-1} 时的电容贡献为71.6%。所组装的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @CNT//花生壳衍生AC钠离子电容器的最高能量和功率密度分别为 58.5 W h kg^{-1} 和 3 kW kg^{-1} , 4000次循环之后容量保持率为75%。NTO作为钠离子电容器负极材料的缺点是: 导电性较差, 需要添加30%的导电添加剂, 比容量低, 结构稳定性差, 导致钠离子电容器能量密度偏低、倍率和循环稳定性也不好。

3.6 氧化钛

锐钛矿型二氧化钛(TiO_2)因储量丰富、结构稳定、价格低廉、绿色环保等优势极有可能成为锂/钠离子电容器大规模生产应用的负极材料。但是, TiO_2 属于半导体材料, 离子扩散速率和电子电导率低。为了提高其性能, 许多研究者提出以下措施: 减小颗粒尺寸, 在活性材料表面包覆或修饰导电材料, 制造各种尺寸的孔和空隙, 设计特殊的电极结构等。例如, Lee

图9 (a) NTO@CNT同轴纳米电缆材料的制备示意图; (b, c) 单电极电化学性能图^[94] (网络版彩图)

Figure 9 (a) The schematic illustration of the NTO@CNT coaxial nanocables; (b, c) the electrochemical performance of the half-cell ^[94] (color online).

等^[95,96]制备出了海胆状的材料, 比容量为 61.1 F g^{-1} , $\text{TiO}_2//\text{AC}$ 锂离子电池的能量密度为 50.6 W h kg^{-1} , 最大功率密度为 12.2 kW kg^{-1} , 5000次循环之后容量保持率为89%. Kang等^[97]把 TiO_2 的颗粒尺寸缩小到5 nm, 并均匀分散在GNs表面, 其储锂性能约为 175 mA h g^{-1} , 所得 $\text{TiO}_2/\text{GNs}//\text{AC}$ 锂离子电池的能量密度为 42 W h kg^{-1} . 当把 TiO_2 的颗粒尺寸继续减小到3 nm时, 其储锂容量可增加到 227 mA h g^{-1} , 对应的锂离子电池的能量密度也提升到了 50 W h kg^{-1} ^[98]. Yang等^[99]采用静电纺丝的方法将 TiO_2 纳米颗粒嵌入到介孔碳纤维中, 100次循环之后比容量稳定在 $239.4 \text{ mA h g}^{-1}$, 用它作负极制备的锂离子电池的能量密度为 55.6 W h kg^{-1} , 功率密度最高为 5 kW kg^{-1} . Zhao等^[100]开发了一种空心微球型 TiO_2/GNs 纳米复合负极材料, 其储锂比容量为 162 mA h g^{-1} , 与GNs正极组配可构筑出能量密度为 72 W h kg^{-1} 的全固态锂离子电池, 最高功率密度为 2 kW kg^{-1} , 1000次循环后容量保持率为68%.

鉴于之前提到的HTO的优异倍率性能, Wang等^[101]开发出了一种分级异质结构的HTO/ TiO_2 复合储锂负极材料, 其可逆比容量为 290 mA h g^{-1} , 还具有良好的倍率性能和循环稳定性. 所得HTO/ $\text{TiO}_2//\text{AC}$ 锂离子电池的能量密度为 84.7 W h kg^{-1} , 功率密度最高为 20 kW kg^{-1} , 10000次循环之后容量保持率为78.5%. 此外, H- $\text{TiO}_2/\text{PPy}/\text{SWCNTs}$ 复合材料也展示出了多元复合的优势, 其比容量(213 mA h g^{-1})为纯 TiO_2 的3倍^[102]. Mo掺杂能提高 TiO_2 基锂离子电池的能量密度(51 W h kg^{-1}), 铌掺杂 TiO_2 基锂离子电池的功率性能和稳定性较好^[103]. 从以上数据可以看出, TiO_2 基锂离子电池的能量密度普遍不高, 一般为 $50\sim 80 \text{ W h kg}^{-1}$, 循环稳定性也有待提升, 还需要进一步开发具有高储锂容量和快速脱/嵌锂性能的 TiO_2 负极材料.

在钠离子电容器领域, Mai等^[104]通过阴离子交换方法制备出了O/N比例可调的具有各向异性的氮氧化钛($\text{Ti}(\text{O},\text{N})$)介孔纳米线材料, 该材料具有典型的赝电容储钠行为, 容量为 387 C g^{-1} , 所得 $\text{Ti}(\text{O},\text{N})//\text{AC}$ 钠离子电容器的能量密度为 46 W h kg^{-1} , 最大功率密度为 11.5 kW kg^{-1} , 1000次循环之后容量保持率为66.7%. Shaijumon等^[105]发现, 半晶质的 TiO_2 具有钠离子插层赝电容行为, 比高晶质 TiO_2 更适合作为钠离子电容器

的负极材料, 以AC为正极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度、功率密度和10000次循环之后的容量保持率分别为 68 W h kg^{-1} , 12.5 kW kg^{-1} 和80%. Lu等^[106]采用微波辅助法制备了单晶状介孔 TiO_2/GNs 复合负极材料, 得益于复合材料中GNs提供的“电子线路”和孔道提供的“离子线路”, 所得材料在0.2和20 C时的容量分别为268和 104 mA h g^{-1} , 且电容型容量贡献在68%以上. 以AC为正极构筑的钠离子电容器的最高能量密度为 62.4 W h kg^{-1} , 10000次循环之后容量保持率高达90%. 除GNs外, CNT的加入也可以显著提升 TiO_2 的电子/离子转移动力学, 电容型贡献高达81%, 储钠容量高至 277 mA h g^{-1} . 所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别是 81.2 W h kg^{-1} 和 12.4 kW kg^{-1} , 5000次循环之后容量保持率为85.3%^[107].

Zhang等^[108]向MXenes- Ti_3C_2 中加入双氧水制得了具有多孔(微孔/介孔混合)结构的 TiO_2/RGO 纳米复合材料, 该材料比容量为 183 mA h g^{-1} . 所得钠离子电容器的能量密度高达 94.7 W h kg^{-1} , 最大功率密度为 4.09 kW kg^{-1} . 为了提高锂/钠离子扩散动力学, Wang等^[109]制备了柔性轻质 $\text{TiO}_2\text{-x}/\text{CNT}$ 复合薄膜负极, 独特的核-壳结构提高了材料的比表面积, 氧缺陷的存在也增加了电导率. 该材料在有机锂盐和有机钠盐电解液里的比容量分别为250和 276 mA h g^{-1} . 所得锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为 104 W h kg^{-1} 和 5 kW kg^{-1} , 2000次循环之后容量保持率为71%, 相同条件下所得钠离子电容器的性能分别为 109 W h kg^{-1} 、 5 kW kg^{-1} 和73%. 从以上结果可以看出, 氧化钛材料在有机钠盐电解液中的比容量及对应钠离子电容器的各项性能都不低于在有机锂盐电解液中的各项性能, 这表明氧化钛比较适合作为钠离子电容器的负极材料.

本课题组^[110]从MIL-125(Ti)和ZIF-8入手, 成功制备了结构稳固且具有快速储钠动力学特征的 TiO_2/C 纳米复合负极材料和具有高SSA的3D分级纳米多孔炭ZDPC正极材料(图10). 研究发现, 微孔和介孔并存的独特孔结构以及细小的 TiO_2 纳米晶都可有效缩短离子扩散路径, 增大活性材料与电解液的接触位点, 所得负极材料的可逆比容量为 215 mA h g^{-1} , 电容型贡献比例高达83%. 所得 $\text{TiO}_2/\text{C}//\text{ZDPC}$ 钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 $142.7 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 25 kW kg^{-1} , 10000次循环之后容量保持率高达90%. 我

图 10 $\text{TiO}_2/\text{C} // \text{ZDPC}$ 钠离子混合电容器构筑示意图^[110] (网络版彩图)

Figure 10 The schematic illustration of the $\text{TiO}_2/\text{C} // \text{ZDPC}$ sodium ion capacitor^[110] (color online).

们的这一工作进一步证实了氧化钛材料作为钠离子电容器负极材料有其独特的优势。

3.7 铌化合物

Nb_2O_5 是一种典型的赝电容材料,具有插入式赝电容行为和类似于电容器的充放电曲线特征。Huo等^[111]用石墨烯为载体负载 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米球,得到了容量为 181 mA h g^{-1} 的复合负极材料,用它构筑出了能量密度为 56 W h kg^{-1} 的锂离子电池,功率密度最高达 25.6 kW kg^{-1} ,4000次循环之后容量保持率为82%。Yoon等^[112]制备出了具有插入赝电容行为的介孔 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 复合材料,容量约为 $115.1 \text{ mA h g}^{-1}$,与市售AC组装成的锂离子电池的能量密度为 74 W h kg^{-1} 。Liang等^[113]将 Nb_2O_5 量子点成功镶嵌到金属有机框架材料(MOF)衍生N掺杂活性炭材料中,所得复合材料的比容量(197 mA h g^{-1})远高于纯 Nb_2O_5 材料(150 mA h g^{-1}),与市售AC构筑出锂离子电池的能量密度为 76.9 W h kg^{-1} ,最大功率密度为 11.25 kW kg^{-1} ,在 5 A g^{-1} 的大电流密度下循环4500次之后容量保持率为85%。Gao等^[55]制备出了 Nb_2O_5 纳米线与石墨烯的复合薄膜,比容量为 160 mA h g^{-1} ,锂离子电池的能量密度高达 106 W h kg^{-1} 。由以上结果可知, Nb_2O_5 基锂离子电池的能量密度不高,循环稳定性也有限。

氮化铌(NbN)作为氮化物中非常重要的一员,除了具有熔点高、硬度大、耐腐蚀的优点外,还具有耐氢氟酸(HF)腐蚀的特性,为发展高端的锂电极材料打下基础。但 NbN 应用于储能领域的报道仍然比较少。

Cui等^[114]采用水热和后续氨气热处理方法得到了 $\text{NbN}/\text{N-GNs}$ 复合材料,可逆容量约 420 mA h g^{-1} ,所得 $\text{NbN}/\text{N-GNs} // \text{AC}$ 锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为 $122.7 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 2 kW kg^{-1} ,1000次循环之后容量保持率为81.7%。本课题组^[115]以市售氧化铌为原材料,利用氨气烧结法制备出多孔 NbN 材料,首次证明了多孔 NbN 材料具有赝电容特性。所得 $\text{NbN} // \text{LiPF}_6 // \text{聚苯胺基活性炭}$ 锂离子电池能够输出 149 W h kg^{-1} 的高比能量,最高功率密度可达 45 kW kg^{-1} 。该器件最突出的性能是,经过15000次循环后,比容量基本无衰减(图11)。由上面两个结果可以看出, NbN 比 Nb_2O_5 更适合作为锂离子电池的负极材料。

在钠离子电容器方面, Lee等^[116]制备出了 $\text{Nb}_2\text{O}_5 @ \text{C}$ 与GNs的纳米复合材料,该材料在 0.025 A g^{-1} 电流密度下的储钠容量为 285 mA h g^{-1} ,其中约46%的容量来自表面赝电容机制。选择AC为正极时,所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 76 W h kg^{-1} 和 20.8 kW kg^{-1} ,3000次循环之后容量保持率为63%。Zhang等^[117]采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在 Nb_2O_5 表面直接生长GNs,所得材料的比容量最高为 $284.5 \text{ mA h g}^{-1}$,其中电容贡献量为61.2%,20 C时容量依然高达 $156.7 \text{ mA h g}^{-1}$ 。采用AC为正极时,所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 $112.9 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 5.33 kW kg^{-1} ,1500次循环之后容量保持率为97.1%,30次反复弯曲之后能量密度保持率为80%。由此可见,氧化铌作为钠离子电容器的负极材料,也表现出了良好的性能,但是其循环稳定性还有待提高。

3.8 金属钒酸盐、钴酸盐和磷酸盐

近年来,钒基锂离子电极材料因其多价态和多金属(Li_3VO_4 、 FeVO_4 、 BiVO_4 、 ZnV_2O_4 和 NiV_3O_8)而引起了人们的广泛关注,其中, Li_3VO_4 的理论比容量高(323 mA h g^{-1}),可逆性好。Yu等^[118]报道 Li_3VO_4 具有低的离子插入电压和快速动力学行为,因此非常适合作为锂离子电池的负极材料。他们采用形态-继承方法得到了N掺杂炭包裹的 Li_3VO_4 纳米复合材料,测试结果显示该材料的锂离子插入电压为 $0.2 \sim 1.0 \text{ V}$,可逆容量约为 400 mA h g^{-1} ,倍率性能和循环稳定性都很突出。所得锂离子电池的能量密度为 $136.4 \text{ W h kg}^{-1}$,最高功率密度为 11 kW kg^{-1} ,1500次循环之后容量保

图 11 (a) Nb_2O_5 原料和(b) NbN 产物的TEM图像; (c~e) 多孔 NbN /聚苯胺基活性炭锂离子电容器的电化学测试曲线^[115] (网络版彩图)

Figure 11 The TEM images of the (a) raw Nb_2O_5 and (b) as-prepared $p\text{-NbN}$; (c~e) the electrochemical performance of NbN //APDC lithium ion capacitor ^[115] (color online).

持率为87%。Lee等^[119]通过简单的方法合成出了 Li_3VO_4 @炭核壳纳米颗粒, 得益于其典型的赝电容行为, 所得的复合材料不仅具有高可逆容量(400 mA h g^{-1} , 0.02 A g^{-1}), 且具有良好的倍率性能。选择AC为正极时, 所得锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为 190 W h kg^{-1} 和 18.5 kW kg^{-1} , 然而循环稳定性不好。Dubal等^[120]研究并报道了 BiVO_4 可以作为锂离子电池负极材料, 如图12所示, 其可逆容量高达 877 mA h g^{-1} , 电容型容量贡献约为49%, 更重要的是它还兼具了超高的体积比容量($4560 \text{ mA h cm}^{-3}$), 是目前金属钒酸盐的体积比容量的最高值。当采用PRGO为正极时, 所得锂离子电池的能量密度高达

152 W h kg^{-1} , 最高功率密度为 9.6 kW kg^{-1} , 6000次循环之后容量保持率为81%。综上可知, 金属钒酸盐负极材料基锂离子电池的性能都远远高于硬炭和LTO等负极材料基锂离子电池的性能, 但是还未见金属钒酸盐用于钠离子电容器的报道。

尽管以钴酸镍为代表的镍钴氧化物一直都被认为是锂离子电池插入型化合物负极材料, 但是真正作为锂离子电池负极材料的报道却不多。Wang等^[121]经过合理设计制备出了多孔且高SSA的 NiCo_2O_4 材料, 用它作为锂离子电池的负极材料, AC作为正极材料, 所得电容器器件的电位窗口为2~4.5 V, 最高能量密度和功率分别是 39.4 W h kg^{-1} 和 0.55 kW kg^{-1} , 2000次循

图 12 (a) BiVO₄材料的结构图; (b, c) 单电极和锂离子电池的电化学性能图^[120] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Structures of the BiVO₄ nanorods and (b, c) its electrochemical performance in Li-half and BiVO₄/PRGO cell configuration ^[120] (color online).

环之后容量无衰减。本课题组^[42]采用化学共沉淀结合热处理方法得到了具有纳米花状结构的镍钴氧化物负极材料, 该材料在1200次循环之后容量保持为251.9 mA h g⁻¹, 当采用聚苯胺基活性炭为正极时, 所得锂离子电池的能量密度高达143 W h kg⁻¹, 功率密度最高为5 kW kg⁻¹, 15000次循环之后容量保持率为78.2%。在镍钴氧化物用作钠离子电容器负极材料方面, 目前也只是一篇报道: Wang等^[122]制备出了具有介孔结构的NiCo₂O₄材料, 用它作为钠离子电容器负极材料时发现其可逆性较差, 在完全充放电的情况下具有不理想的钠离子嵌入/脱出行为, 所得钠离子电容器的能量密度为23.5 W h kg⁻¹, 功率密度为0.3 kW kg⁻¹, 2000次循环后容量保持率仅剩61.2%。由此可见, 普通的镍钴氧化物作为锂/钠离子电容器负极材料并未得到预期的好结果。

钠金属磷酸盐, 如NaTi(PO₄)₃, 具有NASICON型的三维网状结构, 钠离子能在其晶体结构所含有的三维通道中快速扩散, 离子导电性高, 插入动力学性能好, 且不会破坏材料的结构完整性, 所以可称之为钠离子超导体, 其理论比容量为132.8 mA h g⁻¹。Wang等^[123]采用简单溶剂热法制备了具有介孔纳米笼状结构的

NaTi(PO₄)₃材料, 其SSA高且具有均一的介孔结构。所得NaTi(PO₄)₃的比容量为122 mA h g⁻¹, 其突出的优势是具有优异的倍率性能(10 C时为98 mA h g⁻¹)和长循环稳定性(10000次循环容量保持率为77%)。所得NaTi(PO₄)₃/AC钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为56 W h kg⁻¹和4.096 kW kg⁻¹, 20000次循环之后容量无明显衰减。为了提高NaTi(PO₄)₃材料的电导率, Lee等^[124]在石墨烯纳米片上生长NaTi(PO₄)₃, 得到了可逆储钠容量为200 mA h g⁻¹、倍率和循环性能良好的复合负极材料。研究发现, 强化的电荷转移动力学性能和高电流密度下降低的界面阻抗, 使得NaTi(PO₄)₃/GNs//GNs钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别达到80 W h kg⁻¹和8 kW kg⁻¹, 75000次循环之后容量保持率为90%。从以上数据可以看出, 所得钠离子电容器的能量密度一般, 这跟正负电极材料的低比容量有重要的关系。因此, 为了获得高能量密度的钠离子电容器, Lee等^[125]一方面应用碳包覆处理来改善Na₃V₂(PO₄)₃材料的导电性和储钠容量, 另一方面采用肉桂棒为碳源制备高双电层容量的活性炭正极材料。所得Na₃V₂(PO₄)₃@C材料作为负极时在50次循环之后的比容量为181 mA h g⁻¹, 正极活性炭的比容量为

60 mA h g⁻¹ (3~4.6 V). 所得钠离子电容器的能量密度高达118 W h kg⁻¹, 10000次循环之后容量保持率为95%. 所以说, 对钠离子电容器而言, 正负电极的容量匹配性和动力学匹配性同样重要.

3.9 其他金属化合物

现阶段常被用于锂/钠离子电容器电池型负极材料的还有过渡金属化合物, 如Mn₃O₄、MnO、V₂O₅、MoO₃、MoS₂. 这类材料多具有层状或类层状结构, 多依靠锂/钠离子嵌入所引发的多电子反应来实现储能, 因此它们具有高的理论比容量. Wang等^[126]研发出了2D MnO/C纳米复合材料, 该材料展示出了506 mA h g⁻¹的高比容量, 用它作为负极构筑的锂离子电容器的能量密度为100 W h kg⁻¹. Zhou等^[127]将尺寸约5 nm的MnO颗粒均匀分散在三维石墨烯中得到复合负极材料, 该工作证实, 将氧化物尺寸降低到10 nm以内可以增加其赝电容行为, 所得复合负极材料的比容量高达1350 mA h g⁻¹. 以3D N掺杂活性炭为正极, 所得锂离子电容器的能量密度能达127 W h kg⁻¹, 最高功率密度为9 kW kg⁻¹, 3000次循环后容量保持率仅76%. 本课题组^[128]成功地将Mn₃O₄纳米颗粒负载在聚苯胺衍生活性炭表面, 其比容量高达730 mA h g⁻¹, 当选用具有高双电层储能容量(163 mA h g⁻¹, 2~4.5 V)的聚苯胺衍生活性炭为正极时, 成功构筑出了能量密度高达174 W h kg⁻¹的锂离子电容器, 当功率密度高达10 kW kg⁻¹时能量密度仍能达到74.5 W h kg⁻¹, 2000次循环之后容量保持率为93%. 此外, Cao等^[129]报道了具有45%孔隙率的介孔MnO微晶(约16 nm)非常适合作为锂离子电容器的负极材料, 一定量3价锰的存在提高了材料的导电性, 少量的碳包覆层提供了良好的电子和离子传输路径, 使得该材料产生了637 mA h g⁻¹的高比容量. 当采用AC为正极时, 所得锂离子电容器的能量密度高达227 W h kg⁻¹, 3500次循环之后容量保持率为92.5% (图13).

在氧化铁材料方面, Chen等^[130]用石墨烯为载体负载Fe₃O₄纳米颗粒, 当电流密度为90和2700 mA g⁻¹时, 其比容量分别为1000和704 mA h g⁻¹. 用3D石墨烯基多孔炭为正极材料时, 所得锂离子电容器的最高能量和功率密度分别为147 W h kg⁻¹和4.8 kW kg⁻¹, 1000次循环后容量保持率仅70%. Ding等^[131]采用中空N掺杂

炭胶囊来包裹Fe₃O₄纳米颗粒, 此番努力所得的比容量高达1530 mA h g⁻¹, 当电流密度从0.1 A g⁻¹增加到5 A g⁻¹时容量保持率高达45%, 可见初始容量和倍率性能都很突出. 所得锂离子电容器的最高能量和功率密度分别为185 W h kg⁻¹和28 kW kg⁻¹, 3000次循环之后容量保持率为86.9%. Ma等^[132]制备出的Fe₃O₄-G复合材料在0.1 A g⁻¹时的比容量为820 mA h g⁻¹, 也具有良好的倍率性能和电化学稳定性. 所得软包型Fe₃O₄-G//AC锂离子电容器的能量密度为120 W h kg⁻¹, 可与Ni-H电池相媲美, 当功率密度高至45.4 kW kg⁻¹时, 能量密度依然保留有60.5 W h kg⁻¹, 10000次循环后的保持率为81.4%. 其功率密度和长使用寿命都不亚于对称型双电层超级电容器. 由此可见, 氧化铁材料是锂离子电容器负极材料的良好选择, 然而, 还未见氧化铁材料用于钠离子电容器负极材料方面的相关报道, 我们觉得很有必要进行这方面的研究.

在WO₃材料方面, Huo等^[133]制备出了具有刺猬状形貌的WO₃/C纳米复合材料, 该材料具有独特的分级介孔微球结构, 所得材料在0.1 C时的比容量高达508 mA h g⁻¹. 当采用具有高比容量的MOF衍生中空炭材料为正极时, 所得锂离子电容器的最高能量密度为159.97 W h kg⁻¹, 3000次循环之后容量保持率为88.3%. Lee等^[134]将带正电的Si/氧化物复合材料和带负电的氧化石墨烯静电复合在一起, 热解之后再除去硅模板, 实现了N掺杂大孔石墨烯包裹介孔WO_{3-x}材料的高性能可控制备. 然而其在有机钠盐里的比容量很低, 仅150 mA h g⁻¹, 当选用AC为正极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度为67 W h kg⁻¹, 最高功率密度为21 kW kg⁻¹, 1000次循环后容量保持率为66.7%. 由上面的对比数据可见, 对于WO₃材料, 其在有机锂电电解液中的性能远远优于在有机钠盐电解液中的性能.

在MoO₃材料方面, Yu等^[135]将MoO₃纳米带分散在泡沫石墨烯中, 得到了具有独特多孔网络结构的3D MoO₃/GNs负极材料, 比容量大于1000 mA h g⁻¹, 其中电容型容量贡献大于72%. 采用石墨烯泡沫包裹聚苯胺碳纳米管衍生碳为正极时, 所得锂离子电容器的能量密度为128.3 W h kg⁻¹, 最高能量密度为13.5 kW kg⁻¹, 3000次循环之后容量损失只有6%, 各种参数都显示出了诱人的应用前景.

在钒基化合物方面, Xue等^[136]采用原位电化学活化方法制备出了V基胶体负极材料, 与活性炭组装成

图 13 MnO的制备示意图(a)及MnO//AC锂离子电池的电化学表征结果(b, c)^[129] (网络版彩图)

Figure 13 Schematic of preparing of MnO (a) and the electrochemical performance of MnO//AC lithium ion capacitor (b, c) ^[129] (color online).

锂离子电池的能量密度达 50.4 W h kg^{-1} 。本课题组^[137]采用水热法成功制备出了三维VN-RGO复合正极材料(图14), 所得材料具有明显的插入赝电容行为(电容型容量贡献为80%), 比容量高达 620 mA h g^{-1} (远高于纯VN材料的 400 mA h g^{-1})。与聚苯胺基活性炭一起组装出的锂离子电池的能量密度高达 162 W h kg^{-1} , 在 10 kW kg^{-1} 的高功率密度下, 仍能够输出 64 W h kg^{-1} 比能量, 1000次循环之后容量保持率为83%。在钠离子电容器应用领域, 早在2012年, Lu等^[138]采用简单水热方法制备出了具有互相贯穿的孔道结构的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNT}$ 复合材料, 该材料具有 400 C g^{-1} 的高比容量, 其中电容型容量贡献为82%。当采用AC为正极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 40 W h kg^{-1} 和 5 kW kg^{-1} (充放电时间为5 s), 900次循环之后容量保持率为80%。2017年, Nithya等^[139]用还原氧化石墨烯来负载 V_2O_5 纳米棒, 比容量为 289 F g^{-1} , 当选用容量匹配性高的天然蜂蜜衍生多孔炭为正极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度为 65 W h kg^{-1} , 1000次循环之后容量保持率为74%。以上这些钒基钠离子电容器的性能跟锂离子电池相比没有太大的竞争优势。

在金属硫化物领域, Madhavi等^[140]采用Se取代二维 TiS_2 得到 $\text{TiSe}_{0.6}\text{S}_{1.4}$ 负极材料, 该材料可释放出的可逆容量为 129 mA h g^{-1} , 倍率性能突出。所得 $\text{TiSe}_{0.6}\text{S}_{1.4}/\text{AC}$ 锂离子电池的最高能量密度为 50 W h kg^{-1} , 5000次循环之后容量保持率为69%。由于很多锂离子电池负极材料都不适用于钠离子电池, 而金属硫化物具有层状结构和高的理论比容量, 所以有被用作钠离子电容器负极材料的研究。Kim等^[141]为了加大 SnS_2 材料在钠离子电容器方面的应用潜能, 特采用高温硫化的方法将 SnS_2 直接生长在 SnO_2/C 复合材料上, 所得 $\text{SnS}_2/\text{GNs}-\text{CNT}$ 复合材料呈现出高SSA、高比容量($600.3 \text{ mA h g}^{-1}$, 0.2 A g^{-1})和高倍率性能($304.8 \text{ mA h g}^{-1}$, 10 A g^{-1})。所得钠离子电容器的最高能量和功率密度分别为 $108.3 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 6.053 kW kg^{-1} 。然而其1500次循环之后容量保持率仅为68.4%, 因此其循环稳定性还有待提高。此外, Yang等^[142]开发了一种 $\text{FeS}_{2-x}\text{Se}_x$ 钠离子电容器负极材料, 该化合物中的S/Se固溶体使得复合材料结合了 FeS_2 的高容量和 FeSe_2 的快速扩散动力学特性, 可逆比容量达 424 mA h g^{-1} , 首次充放电效率高达84.4%, 还表现出了卓越的倍率性能(40 A g^{-1} 时的比容量达

图 14 (a) VN-RGO复合材料的制备和结构示意图; (b, c) VN-RGO//APDC锂离子混合电容器的电化学测试结果^[137] (网络版彩图)

Figure 14 (a) Schematic of preparation and structure of the 3D porous VN-RGO composite; (b, c) the electrochemical performance of VN-RGO//APDC lithium ion capacitor ^[137] (color online).

210 mA h g^{-1}). 所得 $\text{FeS}_{2-x}\text{Se}_x/\text{AC}$ 钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 67 W h kg^{-1} 和 2.543 kW kg^{-1} , 1000次循环之后容量保持率为60%. Cao等^[143]采用表面活性剂导向水热反应, 通过 $\text{Mo}-\text{C}$ 键将 MoSe_2 定向夹层在石墨烯中间, 使得该复合材料容量高达 432 mA h g^{-1} , 其中电容型容量贡献高达97%. 所得 $\text{MoSe}_2/\text{GNs}/\text{AC}$ 钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 82 W h kg^{-1} 和 $10.752 \text{ kW kg}^{-1}$, 5000次循环之后容量保持率为81%.

综上可知, 在锂离子电容器领域表现出了良好性能的化合物有: 氧化锰、氧化铁、氧化钨、氧化钼、氮化钒. 在钠离子电容器领域表现出良好性能的化合物有: 硫化锡和硫化钼. 想要进一步提高过渡金属化合物的电化学性能, 需同时满足3个要求: (1) 将电极材料微纳化来增大材料比表面积, 进而提高材料表面储锂/钠赝电容; (2) 缩短离子和电子的扩散距离, 进而提高材料倍率性能; (3) 抑制材料充放电过程中的体积效应, 提高循环稳定性.

3.10 石墨烯和MXene

与石墨和LTO相比, 石墨烯作为锂离子电池负极材料的理论比容量高(744 mA h g^{-1}). 已有报道发现, 单层、三层和多层石墨烯的比容量分别是1175、1007和842 mA h g^{-1} , 可见石墨烯的形貌和微结构对其储锂容量有着重要的影响. 因此通过合理设计, 可构筑出性能优良的石墨烯负极储锂/钠材料. Zhou等^[144]对比了预锂化石墨烯负极与传统石墨负极的电化学性能, 结果发现, 石墨和石墨烯的可逆容量分别是370和760 mA h g^{-1} , 石墨烯材料在比容量上表现出了明显的优势, 与AC组配成的锂离子电池的能量密度高达 93 W h kg^{-1} . Zhang等^[46]采用光还原技术在石墨烯表面产生开放的孔结构, 使得光还原石墨烯表现出了 660 mA h g^{-1} (1 C) 的高比容量和高倍率性能 (220 mA h g^{-1} , 10 C). 与3D GNs/C复合正极材料组配, 可构筑出能量密度高达 $148.3 \text{ W h kg}^{-1}$ 的锂离子电池, 最高功率密度为 7.8 kW kg^{-1} , 但是循环稳定性不

好, 3000次循环后容量保持率为68%。Chen等^[145]制备出了定向排列的石墨烯海绵负极, 其比容量高达 1100 mA h g^{-1} , 所得GNs海绵//AC锂离子电池的能量密度高达 $231.7 \text{ W h kg}^{-1}$, 为普通GNs//AC能量密度的3.6倍, 在 2.8 kW kg^{-1} 的高功率密度下能量密度仍高达 $131.9 \text{ W h kg}^{-1}$, 1000次循环之后容量保持率为84.2% (图15)。由以上数据可见, 石墨烯作为锂离子电池电容器负极材料可获得较高的能量密度, 但是其循环稳定性不好, 需要研究者们尽快发掘原因并找到解决办法。

MXenes是一类二维金属碳化物的统称, 由浓氢氟酸或氟化锂与盐酸混合物刻蚀MAX相陶瓷中的A元素得到。外观上, 由于层片之间的堆叠, MXenes颗粒展现出手风琴式的结构, 也可以进一步剥离成类似石墨烯的少层甚至单层结构。由于其独特的层状结构、高金属导电特性(超过 $2.0 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$)和大的体积比容量, MXenes在锂离子电池上已得到广泛关注, 它们的对锂电位为 $0 \sim 3 \text{ V}$, 电容行为突出(放电曲线没有明显的平台), 纯MXenes的比容量一般在 $100 \sim 260 \text{ mA h g}^{-1}$ 的范围内。将MXenes做成多孔结构或与其他材料复合可大幅度提高其比容量(可以高达 800 mA h g^{-1})^[146,147]。在锂离子电池领域, 早在2012年, Simon等^[148]以 Ti_2AlC 为原料经过萃取和剥离步骤制备出了MXene- Ti_2C 储锂负极材料, 其储锂比容量为 185 mA h g^{-1} 。选

用AC为正极时所得锂离子电池的最高能量密度仅 30 W h kg^{-1} , 1000次循环之后容量衰减率为15%。Gogotsi等^[149]采用CNT作为层间间隔物制备出了 $\text{Nb}_2\text{CTx-CNT}$ 薄膜材料, 其可逆储锂比容量约 300 mA h g^{-1} 。根据对电极材料的不同, 该材料既可以作为正极也可以作为负极, 当选择石墨为负极时, 所得石墨// $\text{Nb}_2\text{CTx-CNT}$ 锂离子电池的能量密度为 49 W h kg^{-1} ; 当选用 LiFePO_4 为正极时, 所得 $\text{Nb}_2\text{CTx-CNT//LiFePO}_4$ 锂离子电池的能量密度为 43 W h kg^{-1} 。Ma等^[150]也采用CNT为间隔物, 真空抽滤得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNT}$ 复合薄膜, 储锂容量为 489 mA h g^{-1} 。选用AC为正极时, 所得锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为 67 W h kg^{-1} 和 5.8 kW kg^{-1} , 5000次循环后容量保持率为81.3%。Tao等^[151]受柱状层间黏土结构的启发, 成功制备出了柱状 $\text{CTAB-Sn(IV)@Ti}_3\text{C}_2$ 材料, 其层间距高达 2.708 nm , 储锂容量高达 765 mA h g^{-1} , 与AC正极组装出的锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为 $105.56 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 10.8 kW kg^{-1} , 4000次循环之后容量保持率为80%。Yamada等^[152]采用氯终止官能团来增大MXene的层间距、电解液离子可及性、材料质量和体积比容量, 所得MXene- Ti_2CT_x 材料的比容量为 250 mA h g^{-1} , 当选择 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极材料时, 所得锂离子电池的最高能量密度可达 160 W h kg^{-1} 。由以上结果可见, 根据对电极材料的种

图 15 GNs海绵的结构(a, b)及锂离子电池的电化学性能图(c, d)^[145] (网络版彩图)

Figure 15 The structures of the GNs sponge (a, b) and the electrochemical performance of the lithium ion capacitor (c, d)^[145] (color online).

类不同, MXenes既可作为负极材料也可作为正极材料, 但所得锂离子电池的能量密度偏低.

在钠离子电容器领域, Yamada等^[153]研究发现, Ti_2CT_x 具有比电容型炭电极更高的比容量, 以及比插入型电池电极更高的倍率性能, 可逆比容量为 175 mA h g^{-1} , 属于赝电容行为, 且在循环过程中无结构改变. 当选用 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为正极材料时, 所得钠离子电容器的能量密度高达 260 W h kg^{-1} (只基于 Ti_2CT_x 的质量). Simon等^[154]开发出了新型 V_2C 储钠正极材料, 储钠比容量为 73 mA h g^{-1} . 当选用硬炭为负极时, 所得钠离子电容器的电位窗口为 $0\sim 3.5 \text{ V}$, 比容量为 50 mA h g^{-1} . Tao等^[155]采用碱金属离子(NaOH 、 KOH)高冷柱调节MXene- Ti_3C_2 , 增大了其层间距, 减小了钠离子扩散障碍, 增加了电化学活性位(羟基官能团的引入), 改善了其赝电容储能特性. 所得材料的可逆比容量为 175 mA h g^{-1} , 具有长循环稳定性, 但是羟基官能团的引入又在一定程度上降低了材料的动力学性能. 选择AC为正极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 80.2 W h kg^{-1} 和 6.172 kW kg^{-1} , 15000次循环之后容量保持率为78.4%. 综上, MXenes作为储钠电极材料时, 所得钠离子电容器的能量密度也很低.

4 电池型正极材料

电池型正极材料在锂/钠离子电容器中的应用报道较少, 多用作水系锂离子电池的正极材料. 在非水系锂/钠离子电容器中, 可以单独作为正极材料, 也可以与电容型电极材料AC组合成双功能正极, 来提高正极的比容量及器件的能量密度.

4.1 金属磷酸盐

锂金属磷酸盐是目前最安全的锂离子电池常用正极材料, 其比容量高、耐高压、晶格稳定性好, 锂离子的嵌入和脱出对晶格的影响不大, 因此有良好的可逆性. 存在的不足是: 电极离子传导性差, 不适合大电流充放电. 在非水体系锂离子电池领域, Rastogi等^[156]用磷酸铁锂(LFP)为正极, AC为负极, 根据不同正负极质量比组装了一系列锂离子电池, 研究发现, AC/LFP质量比为1.93~3.19时, 对应的锂离子电池在高倍率下的容量保持率高, 最高能量密度和功率密度分

别为 35 W h kg^{-1} 和 1.69 kW kg^{-1} . 为了改进LFP基锂离子电池的性能, 他们又将质量分数为20%的LFP和80%的AC协同集成到同一个电极上^[44], 并采用干法电极涂布法, 组装出的锂离子电池的能量密度相比于传统锂离子电池提升了40%, 60 C的倍率下循环100000次后容量保持率为92% (图16).

磷酸钒锂(LVP)的离子扩散系数和电子导电率都高于其他过渡金属磷酸盐, 因此已成为有前途的电池材料. 然而, 其导电性依然不能满足大倍率充放电. Madhavi等^[157]采用炭热还原技术制备了 LiVPO_4F , 所得材料在 $3\sim 4.5 \text{ V}$ 电位窗口内的比容量为 120 mA h g^{-1} . 当选择AC为负极时, 所得锂离子电池的最高能量密度为 30 W h kg^{-1} , 最高功率密度为 2 kW kg^{-1} , 1000次循环之后容量保持率为90%. Dsoke等^[158]通过Ni掺杂和碳包覆来提高LVP的比容量和导电性, 在 $3\sim 4.3 \text{ V}$ 电压范围内, 所得正极材料均具有优异的倍率性能和循环稳定性, 比容量最高为 128 mA h g^{-1} , 100 C时比容量依然高达 93 mA h g^{-1} . 当选用AC作为负极时, 所得锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为 30 W h L^{-1} 和 4 kW L^{-1} , 4000次循环之后容量保持率为89%.

橄榄石结构的磷酸锰锂(LMP)在水系和有机电解液中都具有赝电容特征. Prabakaran等^[159]采用化学气相沉积(CVD)技术在LMP表面包覆了一层厚度为2 nm的碳层, 来提高其导电性, 所得锂离子电池的能量密度为 35 W h kg^{-1} , 1000次循环后容量衰减12%. 磷酸锡锂(LSP)的理论比容量与石墨接近, 约为 320 mA h g^{-1} . Tsai等^[39]发现, LSP同负极一样也需要嵌锂步骤, 在该步骤中LSP会分解产生金属锡, 锡与锂产生合金来稳定容量. 研究发现, 锡含量为10%, LSP/AC质量比为1:1时所得锂离子电池性能最佳, 能量密度为 28.7 W h kg^{-1} .

4.2 其他金属盐

Ma等^[22]用质量分数为25%的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (LNCMO)和75%的AC组成双功能正极, 得益于正极材料中电池型材料与电容型材料的协同效应, 所得锂离子电池的能量密度提高了36%, 达 75.6 W h kg^{-1} , 但功率密度稍微有些许损失, 最高为 6.9 kW kg^{-1} , 体积能量密度为不加LNCMO的1.36倍, 20000次循环之后容量保持率为98%. Zheng等^[160]也用LNCMO作为硬炭//

图 16 LFP/AC//硬炭锂离子电池的构筑示意图(A, B)和电化学性能曲线(C)^[44] (网络版彩图)

Figure 16 Schematic illustration (A, B) and the electrochemical performance (C) of the LFP/AC/hard carbon lithium ion capacitor [44] (color online).

AC锂离子电容器正极材料AC的添加剂, 结果发现LNCMO的加入能让器件的能量密度提升50.5%, 基于器件整体质量的能量密度达 20 W h kg^{-1} , 功率密度损失32%, 为 4.2 kW kg^{-1} , 20000次循环之后容量保持率为90%.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)是最有希望可耐5 V高压的正极材料, 并且其结构稳定性好. Xia等^[161]以LNMO为正极(其比容量为 125 mA h g^{-1}), AC为负极, 构筑了AC//LNMO锂离子电容器, 它的能量密度最高为 55 W h kg^{-1} , 1000次循环之后容量保持率为80%. Ramababu等^[41]采用改进的固态方法制备了LNMO正极材料, 其比容量为 132 mA h g^{-1} , 所构筑的AC//LNMO锂离子电容器的能量密度最高达 68 W h kg^{-1} , 1000次循环之后容量衰减仅5%.

此外, TiO_2 除了可做负极材料之外, 也可用来作为锂离子电容器的正极材料(TiO_2 的储锂电位未改变, 只不过是采用电位更低的硅基材料做负极). Li等^[62]采用高真空磁控溅射的方法将 TiO_2 材料沉积在垂直的碳纤维阵列上(图17). 测试结果显示, 将材料尺寸降低到纳米级别后, 可增加电容型容量贡献, 进而提高材料倍率性能, 所得 TiO_2 材料的储锂容量为 170 mA h g^{-1} , 76 C的高倍率下几乎无容量损失. 所构筑出的Si// TiO_2 锂离子电容器的能量密度达 103 W h kg^{-1} , 功率密度最高达

56 kW kg^{-1} , 是目前报道的 TiO_2 基锂离子电容器的最高性能.

在钠离子电容器领域, 钠锰氧化物($\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$)无毒、低价、易制备、形貌好调控, 是钠离子电容器正极材料的优良选择. Wasiński等^[162]构筑的AC// $\text{Na}_{0.4}\text{MnO}_2$ 钠离子电容器的电位窗口为0~2.7 V, 比容量为 17.4 F g^{-1} , 1000次循环后容量保持率为85%. Chen等^[163]发展了一个稳定 $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 表面的方法, 即通过10次原子层沉积氧化铝来保护正极材料表面, 在2~4.5 V的电位范围内, 所得材料的比容量为 125 mA h g^{-1} , 循环稳定性较未改性的材料有了很大程度的提升. 当选择AC为负极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 63 W h kg^{-1} 和 2.23 kW kg^{-1} , 10000次循环之后容量保持率为98% (未加保护层的容量保持率只有78%), 结果说明该氧化物正极的动力学性能由于氧化铝的保护而有了明显改进.

因此, 用锂/钠离子电池正极材料单独做正极, AC做负极时, 因为正负电极的比容量都不高, 导致所得锂/钠离子电容器的能量密度都很低. 但是, 用这些材料作为AC正极材料的添加剂, 与AC内并联到正极时可显著提高锂/钠离子电容器的能量密度和循环稳定性, 但是倍率性能有些许损失.

图 17 Si//TiO₂ 锂离子电池的构筑示意图(a)和电化学性能曲线(b)^[62] (网络版彩图)

Figure 17 Schematic illustration (a) and the electrochemical performance (b) of the Si//TiO₂ lithium ion capacitor ^[62] (color online).

5 电容型正极材料

活性炭(AC)材料因其在锂/钠离子有机电解液中的优良双电层性能, 双电层电位可达4.6 V vs. Li⁺/Li和4.3 V vs. Na⁺/Na, 已成为锂/钠离子电容器正极材料的理想选择, 且其倍率性能和循环稳定性俱佳. 然而, 目前我国市场上的电池生产企业主要采用进口活性炭为电极材料, 其比容量(在锂、钠离子有机电解液中3~4.5 V窗口内的比容量仅35 mA h g⁻¹)与负极材料相比差距太大, 往往需要数倍于负极活性材料质量的AC与比容量较高的负极匹配, 从而降低器件质量能量密度和功率密度. 另外, 据报道, 正极电容炭材料的导电性也在很大程度上影响着锂/钠离子电容器的功率密度^[164]. 所以, 需要开发兼具高容量和高导电性的多孔炭正极材料, 来弥补锂/钠离子电容器正负电极的容量差异. 另外, 需要特别指出的是, 以mA h g⁻¹为计量单位的比容量值的大小与电位窗口有关, 窗口越大, 容量越高, 所以在对比正极材料容量性能的时候需要同时关注测试的电位窗口.

5.1 碳纳米管和石墨烯

碳纳米管(CNTs)是由单层或多层石墨卷曲而成的一维管式无缝纳米级碳管, 这种独特的空间结构使得MWCNTs具有高的导电性和良好的容锂性能, 但是其比容量不是很高, 在锂离子电池中一般作为导电添加剂, 单独作为锂/钠离子电容器正极材料的研究不多. 同时因其具有优良的力学性能、高的长径比和导电性, 可被用来制备柔性复合电极. Zhao等^[165]通过喷溅沉积的方法制备了MWCNT(多壁碳纳米管)薄膜, 并用它为锂离子电池的正极材料, 该材料的比容量仅为

72 F g⁻¹. 选择 α -Fe₂O₄/MWCNT薄膜为负极材料, 所得锂离子电池的最高能量密度为50 W h kg⁻¹. Wang等^[53]也选择MWCNTs作为TiO₂-B纳米管负极的对电极, 但是文章未报道其单电极比容量, 所得TiO₂-B//MWCNTs锂离子电池的能量密度仅为19.3 W h kg⁻¹, 从这个结果看, 正负电极的比容量应该都不高. Liu等^[34]将MWCNT生长在碳布集流体上制得柔性MWCNT/C正极薄膜, 该正极薄膜在3~4 V电位窗口内的比容量为109 F g⁻¹ (0.57 C cm⁻²), 该数值在MWCNT行列中算是高容量, 与LTO负极构筑的锂离子电池的体积能量密度为4.38 mW h cm⁻³, 3 s内可执行完充放电任务, 3000次循环后容量保持率为92%.

石墨烯因其高的理论比表面积和高的理论比容量(550 F g⁻¹)而有希望从根本上替代传统AC材料. Aravindan等^[166]采用三甘油还原GNs为正极, 所得石墨烯材料的SSA为56 m² g⁻¹, 在3~4.6 V电位窗口内的比容量为58 mA h g⁻¹, 接近市售AC比容量的1.5倍. 1000次循环后容量保持率仅76%. Fan等^[6]采用石墨烯水凝胶为正极材料, 该材料在3~4.4 V电位窗口内的比容量为52 mA h g⁻¹ (133 F g⁻¹), 倍率性能良好(10 A g⁻¹电流密度下的比容量为0.1 A g⁻¹时的75%), 循环稳定性也较好(1000次循环之后容量损失只有4%), 可以看出, 石墨烯水凝胶的倍率和稳定性高于三甘油还原石墨烯. 所构筑的TiO₂//3D GNs锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别是82 W h kg⁻¹和19 kW kg⁻¹. Yang等^[167]采用水热和冷冻干燥技术成功制备了多孔石墨烯块体材料, 该材料的比容量为96 F g⁻¹, 容量虽不是很高, 但倍率和循环稳定性好. 所构筑的LTO/C//多孔GNs锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为72 W h kg⁻¹和8.3 kW kg⁻¹, 1000次循环之后容量保持率为65%. Zhang等^[168]也采用水热加冷冻干燥方法制备了石墨烯草材料, 该材料作为正极在3~4.6 V电位窗口内的比容量为65 mA h g⁻¹. 如图18所示, 当选择TiNb₂O₇为负极材料时, 所得锂离子电池的最高能量密度和功率密度分别为74 W h kg⁻¹和7.5 kW kg⁻¹, 3000次循环之后容量保持率为81.25%. Ruoff等^[169]制备出了活化石墨烯材料, KOH活化可在石墨烯片上造出连续的孔结构, 孔径在<1~10 nm范围内, 因此活化石墨烯具有3100 m² g⁻¹的高比表面积. 所得活化石墨烯的比容量高达182 F g⁻¹ (125 mA h g⁻¹, 2.7 V). 由上面的数据可以看出, 增大石墨烯的比表面积或在石墨

图 18 TiNb_2O_7 //石墨烯草锂离子电容器的电化学性能图^[168] (网络版彩图)

Figure 18 The electrochemical performance of TiNb_2O_7 //graphene grass lithium ion capacitor ^[168] (color online).

烯纳米片上建立有效孔道结构有利于增加石墨烯在有机锂电电解液中的比容量。

还未见碳纳米管和石墨烯单独用作钠离子电容器正极材料的报道。

5.2 多孔纳米炭

在多孔纳米炭材料方面, 研究者们多致力于开发具有高SSA、有效孔径或表面杂原子掺杂的炭材料。在锂离子电池正极材料应用领域, 生物质木棉^[126]衍生多孔炭材料($198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) 在3~4.5 V电位窗口内的比容量为 51.3 mA h g^{-1} 。米糠衍生多孔纳米炭在3~4.5 V电位窗口内的比容量为 58 mA h g^{-1} ^[170]。Ogale等^[171]用低聚物盐直接热解得到衍生3D多孔炭(由多孔石墨烯片组成)材料, 它在3~4.6 V电位窗口内的比容量也为 58 mA h g^{-1} 。以办公室碎纸^[172]为炭源可制备出具有高SSA ($2341 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和分级多孔结构(互相贯穿的大孔、并行的介孔和微孔)的多孔纳米炭材料, 它在3~4.6 V电位窗口内的比容量高达 70 mA h g^{-1} 。Aravindan等^[56]以椰子壳为前驱体经过物理和化学水热炭化活化步骤制备出了介孔含量为60%的多孔纳米炭材料, 其SSA为 $1652 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积为 1.29 ml g^{-1} , 在3~4.6 V电压窗口内的比容量为 71 mA h g^{-1} 。Kim等^[173]

采用1,2,4,5-苯四甲酸作为碳源制备出了大尺寸的一类石墨烯炭材料(BTCADC), 所得BTCADC材料具有比传统石墨烯材料更高的SSA ($2673 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、孔体积($2.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)和C/O比(19), 它在3~4.6 V电位窗口内的比容量高达 74 mA h g^{-1} 。以危害环境的牧豆树^[17,174]为前驱体炭化活化可得到SSA高达 $2410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、具有丰富微孔和介孔孔道、含O、Ca、S、N官能团的活性炭材料, 它在3~4.6 V电位窗口的比容量高达 80 mA h g^{-1} 。以Zn-MOF为前驱体^[133], 经过炭化处理可得到多面体中空N掺杂炭正极材料, 其SSA高达 $1473.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 其中微孔和介孔面积分别是 496.3 和 $974.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。所得多孔纳米炭在3~4.1 V电压窗口内的比容量高达 82.4 mA h g^{-1} , 且具有优异的倍率性能和循环稳定性。Cai等^[20]将玉米穗直接炭化加后续KOH活性处理得到的多孔纳米炭材料具有很窄的微孔和介孔孔径分布, SSA高达 $2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 含N量4%, 它在2~4.5 V电位窗口内的比容量高达 129 mA h g^{-1} (窗口换成3~4.5 V时容量约为 83 mA h g^{-1}), 倍率性能特别好。紧接着, 他们又以蛋白为前驱体成功制备出了高容量的活性炭材料(2~4.5 V, 128 mA h g^{-1})^[175], SSA高达 $3250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 且具有丰富的微孔结构, 蛋白衍生炭与Si/C负极搭配后组成的锂离子电池的能量密度高至

258 W h kg⁻¹, 在29.893 kW kg⁻¹的高功率密度下能量密度依然高达147 W h kg⁻¹, 15000次循环后容量保持率为86%. Jin等^[176]制备了微孔焦蛋白纳米片, 该炭材料的SSA为2347.7 m² g⁻¹, 含O和N原子量分别为7.3%和23.2%, 在2~4.5 V的窗口内表现出了213 F g⁻¹ (换算在3~4.5 V窗口内比容量约为89 mA h g⁻¹)的高比容量.

Xue等^[43]报道, 锂离子电容器的电压窗口按理论计算可以达到4 V甚至5 V, 但是由于正极电容型炭材料中石墨化结构的存在会导致电解液分解, 进而降低锂离子电容器的窗口, 所以锂离子电容器的电位窗口一般为2~3 V. 因此, 为了不让锂/钠离子电容器的电位窗口缩水, 正极材料的结构和稳定性也很重要. MacFarlane等^[177]开发了一种耐高压的3D无定型炭正极材料, 如图19所示, 该炭材料在3~4.5 V电压窗口内比容量为80 F g⁻¹, 循环伏安(CV)曲线的矩形性很好, 电极倍率和循环稳定性突出. 所得MnFe₂O₄/3D无定型炭锂离子电池具有0~4 V的高电位窗口, 最高能量密度为157 W h kg⁻¹, 在20 kW kg⁻¹的大功率密度下能量密度依然高达58 W h kg⁻¹, 6000次循环后容量保持率高达86.5%.

在钠离子电容器正极炭材料方面, Nithya等^[139]用蜂蜜为碳源制备了多孔活性炭正极材料, 该材料的SSA为1554 m² g⁻¹, 微孔和介孔并存, 孔体积为0.71 cm³ g⁻¹, 在1.5~4.3 V电位窗口内的比容量为

224 F g⁻¹ (0.01 A g⁻¹, 在3~4.5 V电位窗口内换算出容量约为93 mA h g⁻¹). 然而, 该炭材料的倍率性能一般, 当电流密度增大到2.2 A g⁻¹时比容量衰减到了32 F g⁻¹, 循环稳定性也一般. MacFarlane等^[177]报道了N/S共掺杂介孔炭作为正极, 金属钠作为负极的钠离子电容器. 正极介孔炭为部分石墨化的介孔炭, SSA为1738 m² g⁻¹, 孔径分布较窄, 平均孔径约4.9 nm. 介孔炭表面的N元素可与电解液发生氧化还原反应而提供赝电容贡献, S基官能团也能可逆地与钠离子发生反应, 在0.05~3.8 V电位窗口内, 该器件的稳定容量为450 mA h g⁻¹, 能量密度最高为263 W h kg⁻¹, 最高功率密度为1.463 kW kg⁻¹, 3000次循环后容量有增无减.

5.3 多组分纳米炭

Chen等^[84]将少量氧化石墨烯加入到蔗糖中, 制备出了3D多孔石墨烯-蔗糖炭(G-SU)正极材料, 该材料中的石墨烯片存在很多缺陷/褶皱, 并含有大量的介孔, 导致材料的SSA高达3335 m² g⁻¹, 在有机锂盐电解液中2~4 V电位窗口内的比容量为75 mA h g⁻¹. Kang等^[164]认为, 正极炭材料的导电性同样影响着锂离子电容器的功率密度, 沿着这个方向, 他们通过原位聚合和后续氨气气氛下热处理的方法设计制备了一种富含N的介孔炭球/石墨烯复合材料(N-GMCS), 测试结果表明, 该材料具有有效的3D导电网络. 尽管所得炭正极

图19 3D无定型炭材料的结构(a~c)及电化学性能图(d, e)^[177] (网络版彩图)

Figure 19 Structure characterizations (a~c) and electrochemical performance (d, e) of 3D amorphous carbon positive electrode ^[177] (color online).

材料的容量不高(87 F g^{-1}), 但是其倍率性能甚好, 80 A g^{-1} 时容量保持率高达48%, 所构筑的硬炭//N-GMCS锂离子电池的能量密度为 80 W h kg^{-1} , 功率密度最高达 352 kW kg^{-1} .

Yu等^[135]将聚苯胺纳米管加入到氧化石墨烯水溶液中, 经过水热、退火、活化过程得到石墨烯泡沫包裹聚苯胺碳纳米管衍生炭材料, 该材料的SSA为 $2230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 平均孔径为 2.7 nm , 表面还含有一定量的N和O官能团, 在 $3\sim 4.5 \text{ V}$ 电位窗口内比容量为 67.8 mA h g^{-1} (0.5 A g^{-1}), 且具有良好的倍率性能. Lee等^[65]为了缩小正负极容量差距, 用蔗糖和氧化石墨烯为原料制备了含有大量含氧官能团的2D功能化炭正极, 该材料具有超薄的二维结构, 表面的含氧官能团在有机锂盐和钠盐电解液里都具有氧化还原活性, 并且电极填充密度可达市售电极级别(9.3 mg cm^{-2}). 如图20所示, 所得炭材料在有机锂盐电解液中 $1.5\sim 4.5 \text{ V}$ 窗口内的比容量为 250 mA h g^{-1} (在 $3\sim 4.5 \text{ V}$ 窗口内容量约为 125 mA h g^{-1}); 在有机钠盐电解液中 $1.3\sim 4.2 \text{ V}$ 电位窗口内的比容量为 210 mA h g^{-1} (在 $3\sim 4.5 \text{ V}$ 窗口内容量约为 105 mA h g^{-1}). 采用该2D功能

炭正极与硅负极组装的锂离子电池的能量密度高达 290 W h kg^{-1} , 最高功率密度为 10 kW kg^{-1} , 3000次循环之后容量保持率为85%. Wang等^[109]将具有高比面积的AC和高导电率的碳纳米管分别作为电容型材料和导电添加剂, 复合在一起制成了纸样柔性正极薄膜, 该复合正极在有机锂盐和有机钠盐电解液中的电位窗口分别为 $3\sim 4.5 \text{ V}$ 和 $2.5\sim 4.2 \text{ V}$, 比容量相同, 都是 73 mA h g^{-1} , 且都具有优异的倍率性能(需要说明的是, 没有AC的CNT薄膜的容量很低, 只有 8 mA h g^{-1}).

综上, 多组分多结构的多孔纳米炭材料的比容量和倍率性能明显高于单一组分的多孔炭材料, 多孔炭正极在有机锂盐和有机钠盐中的初始比容量所差不多, 但因为钠离子的尺寸和体积问题, 多孔炭材料在有机钠盐电解液中的倍率性能稍有降低. 目前报道的多孔炭正极在 $3\sim 4.5 \text{ V}$ 电位窗口内的比容量最高约为 125 mA h g^{-1} .

6 “双碳”型锂/钠离子电容器

前面提到的锂/钠离子电容器的正负电极材料种

图20 2D功能炭材料的制备示意图(a)、结构(b, c)及其在有机锂盐和有机钠盐电解液中的电化学性能对比图(d, e)^[65] (网络版彩图)

Figure 20 Schematic preparation (a) and the structure (b, c) of the two-dimensional functional carbon; (d, e) the galvanostatic charge storage performance of TDFC-1 and CS in Li- and Na-cells ^[65] (color online).

类不同, 一个电极采用电池型电极, 另一个电极采用电容型炭电极; 或者将超级电容器活性炭材料与锂离子电池正极内并联到同一个正极上, 配合锂/钠离子电池负极. 根据文献综述情况, 虽然所得锂/钠离子电容器的能量密度较传统超级电容器有了很大程度的提升, 但与传统蓄电池相比还是较低, 它们的倍率性能和循环稳定性也都有待进一步提升. 究其原因在于它们应用了不同种类的正负电极材料, 电池型电极的储能动力学性能与电容型炭电极差距甚大, 电容型炭电极的比容量又远低于电池型电极, 这使得正负电极很难发挥好协同增进作用, 致使所得锂/钠离子电容器还是没有真正兼具高功率密度和高能量密度. 此外, 传统金属化合物材料依然面临倍率低、结构稳定性差、成本高、对环境有害等问题. 基于此, 第四种锂/钠离子电容器, 即正负电极材料都用多孔炭材料, 也称之为“双碳”型锂/钠离子电容器就应运而生了. 以多孔炭同时做正负电极的“双碳”型锂/钠离子电容器是一种廉价、环保和高效的新型储能装置, 它避免了过渡金属化合物的使用, 缓解了普通金属离子电容器中普遍存在的两电极动力学匹配性不佳的问题, 是潜在的可大规模生产的高性能储能设备.

在锂离子电容器方面, Ning等^[178]以天然硅藻土作为模板, 对沥青分子中的多环芳烃进行规则排列, 得到了S和N双掺杂盘状石墨烯材料(SNDG), 该材料的SSA较高($638 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 且具有多孔结构, S和N双掺杂也提升了材料的倍率和耐用性. SNDG做正极时在1.5~4.5 V电位窗口内的比容量为 123 mA h g^{-1} (1 A g^{-1} , 折算出在3~4.5 V电压窗口内比容量约为 61.5 mA h g^{-1}), 10 A g^{-1} 电流密度下的比容量依然高达 81 mA h g^{-1} . SNDG为负极时的可逆比容量为 950 mA h g^{-1} (0.1 A g^{-1}), 8 A g^{-1} 时的比容量为 185 mA h g^{-1} . 所得SNDG//SNDG锂离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 143 W h kg^{-1} 和 13.5 kW kg^{-1} , 1000次循环之后容量保持率为90%. Sun等^[45]用模板导向方法制备出了沥青衍生分级多孔活性炭材料(HPC), 该材料作为正极时在1.5~4.5 V电位窗口内的比容量为 190 mA h g^{-1} (0.5 A g^{-1} , 折算出在3~4.5 V电压窗口内比容量约为 95 mA h g^{-1}), 电流密度为 5 A g^{-1} 时的比容量依然高达 165 mA h g^{-1} . HPC作为负极时的可逆储锂容量为 682 mA h g^{-1} (0.5 A g^{-1}), 7 A g^{-1} 时容量保持为 175 mA h g^{-1} . 所得

HPC//HPC锂离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 202 W h kg^{-1} 和 14.4 kW kg^{-1} , 10000次循环之后容量保持率为91.3%. Lu等^[179]通过原位高N掺杂增大了碳材料的缺陷和活性位, 增加了炭电极材料在锂离子电容器中的快速电容型容量贡献, 所得ANCS材料的SSA为 $1560 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积为 $2.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. ANCS为正极时在2~4.5 V电位窗口内的比容量为 113 mA h g^{-1} (0.3 A g^{-1} , 折算出在3~4.5 V电压窗口内比容量约为 67.8 mA h g^{-1}), 且倍率性能良好(10 A g^{-1} 时比容量高达 67 mA h g^{-1}), 9000次循环后容量保持率为88.3%. ANCS为负极时可逆储锂容量为 1091 mA h g^{-1} . 所得ANCS//ANSC锂离子电容器的最高能量和功率密度分别为 $206.7 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 22.5 kW kg^{-1} , 在 9 kW kg^{-1} 高功率下循环10000次后平均每个循环仅有0.0013%的容量衰减. Yu等^[180]经过合理设计, 开发出了B和N双掺杂3D多孔碳纤维(BNC)材料, B和N掺杂对提高材料SSA ($1076 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、增加层间距和活性位点、增大电极动力学性能有着深远影响. BNC作为正极时在2~4.5 V电位窗口内的比容量为 113 mA h g^{-1} (0.1 A g^{-1} , 折算出在3~4.5 V电压窗口内比容量约为 67.8 mA h g^{-1}), 且倍率性能突出(10 A g^{-1} 时容量依然高达 63 mA h g^{-1}), 循环稳定性好(5000次循环后容量保持率为87%). BNC作为负极时由扩散控制的锂离子插入型容量和双电层吸附容量并存, 比容量可达 1130 mA h g^{-1} (0.1 A g^{-1}), 接近于石墨电极的3倍, 其中电容型贡献高达60.6%, 10 A g^{-1} 时比容量依然高达 272 mA h g^{-1} , 5000次循环之后容量无衰减. 如图21所示, 所得BNC//BNC的最高能量密度和功率密度分别为 220 W h kg^{-1} 和 22.5 kW kg^{-1} (对应能量密度为 104 W h kg^{-1}), 5000次循环之后容量保持率为81%. Yun等^[181]通过热解丝蛋白得到类石墨层焦蛋白纳米纤维(NW-PNFs), 所得材料具有开放的大孔和无数的微孔结构, 可允许锂离子快速插入/脱出, O和N高含量(分别为10.3%和5.2%)也有利于增大赝电容储能. 该材料作为负极时的可逆储锂容量为 1050 mA h g^{-1} (0.5 A g^{-1}), 50 A g^{-1} 时的比容量依然高达 400 mA h g^{-1} . 所得NW-PNFs//微孔石墨烯锂离子电容器的电位窗口为0~4.5 V, 最高能量密度和功率密度分别为 $235.7 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 21.22 kW kg^{-1} (对应能量密度 69.6 W h kg^{-1}), 1000次循环后容量保持率为80%.

在钠离子电容器方面, 为了解决插入型负极材料

图 21 BNC//BNC 锂离子电容器的充放电机理(a)和电化学表征(b~e)^[180] (网络版彩图)

Figure 21 Schematic illustration of the charge-storage mechanisms (a) and the electrochemical performance for BNC//BNC lithium ion capacitor (b~e) [180] (color online).

动力学缓慢的问题, Wang等^[182]制备出了具有高SSA的N掺杂中空碳纤维, 当用作钠离子电容器负极材料时可表现出插入和电容型混合储能机制, 比容量高达 230 mA h g^{-1} . 当用AC为正极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 108 W h kg^{-1} 和 9 kW kg^{-1} , 2000次循环之后容量保持率为70%. Ding等^[183]以聚吡咯水凝胶为前驱体制备出了杂原子掺杂炭骨架负极材料(NOFC), 该材料含有大量杂质(N (13%) 和 O (11%) 原子)、高的SSA ($945 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 及等量微孔和介孔(有利于离子吸附在N、O和石墨烯缺陷位). 所得负极材料在有机钠盐电解液中的比容量为 437 mA h g^{-1} (0.1 A g^{-1}), 在 1.6 A g^{-1} 的大电流密度下容量依然高达 185 mA h g^{-1} . 当采用花生壳衍生活性炭为正极材料时, 所得钠离子电容器的最高能量密度和

功率密度分别为 111 W h kg^{-1} 和 14.55 kW kg^{-1} , 5000次循环之后容量保持率为90%. Yun等^[47]用细菌纤维素为原料得到了分级多孔炭超薄涂层(HPCNWs)负极材料, 该材料由多缺陷的类石墨层组成, 比容量为 210 mA h g^{-1} , 倍率性能良好(15 A g^{-1} 时比容量依然高达 105 mA h g^{-1}). 他们还用废弃咖啡渣制备出了功能微孔碳纳米片正极材料(FM-CNSs), 在1.5~4.5 V电位窗口内比容量为 130 mA h g^{-1} . 两种炭材料都表现出了具有快速且稳定的赝电容储能特性, 所得HP-CNWs//FM-CNSs钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 $130.6 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 15.2 kW kg^{-1} , 3000次循环之后容量保持率为85.4%.

Mitlin等^[184]报道了花生皮衍生炭纳米片可同时用作钠离子电容器正负电极材料, 直接炭化花生皮可得

SSA为 $1821 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积为 $1.94 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 的花生皮衍生炭(SCN)材料; 继续活化可得SSA为 $2070 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积为 $2.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 的SCN-A正极材料, 所得纳米炭片的厚度约20 nm, 具有分层次的微孔-介孔-大孔无序结构, 这种独特的结构有利于离子快速传输, 丰富的缺陷位点也可提升材料的储钠比容量. 用作正极时在2.7~4.2 V电位窗口内SCN和SCN-A的比容量分别为90和 100 mA h g^{-1} , SCN-A还具有更好的倍率性能. 用作负极时SCN和SCN-A的比容量分别为381和 461 mA h g^{-1} , 具有更多介孔结构的SCN-A具有更高的倍率性能和循环稳定性. 所得SCN-A//SCN-A钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 112 W h kg^{-1} 和 12 kW kg^{-1} (对应能量密度为 67 W h kg^{-1}), 3000次循环之后容量保持率为85%. Mitlin等^[185]也用花生皮制备了钠离子电容器正负电极材料(图22), 他们用花生皮外部硬皮衍生出了具有分级多孔结构的纳米炭片(PSNC)正极材料, 纳米片的厚度约15 nm, SSA为 $2396 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, O含量为13.51%, 在1.5~4.2 V电位窗口内的比容量为 161 mA h g^{-1} , 25.6 A g^{-1} 的大电流密度下容量为 73 mA h g^{-1} ; 他们用花生皮内部软皮衍生出了低SSA的有序炭(PSOC)负极材料, 比容量为 315 mA h g^{-1} , 还具有长达10000次的循环稳定性. 所得PSOC//PSNC钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 201 W h kg^{-1} 和 30 kW kg^{-1} , 在1.5~3.5 V电位范围内 51.2 A g^{-1} 的大电流密度下循环100000次之后容量保持率为88%.

本课题组^[186]采用电解乙醇/NaOH溶液并结合后续加热处理方法得到了三维碳骨架负极材料(3DFCs), 表征结果显示, 该材料具有无序、多孔结构, 比容量约 239 mA h g^{-1} , 选用海藻酸钠衍生活性炭为正极时, 所得钠离子电容器的最高能量密度和功率密度分别为 $133.2 \text{ W h kg}^{-1}$ 和 20 kW kg^{-1} , 4000次循环之后容量保持率为86%. 为了进一步提升“双碳”钠离子电容器的性能和应用潜能, 我们提出了一种新的方法来制备具有三维结构、宽层间距、高导电性的薄层碳材料, 如图23所示, 采用柠檬酸钠作为唯一前驱体, 不需要任何额外的模板或催化剂, 一步煅烧得到三维碳材料(3DFCs), 同时采用密度泛函理论(DFT)计算, 发现两个关键特性: 大层间距和曲率结构促进了钠离子的快速插入/脱出. 因此, 作为钠离子电池负极材料, 该电极表现出高度可逆的容量(在 0.05 A g^{-1} 时为

图22 花生皮衍生正负电极材料的合成过程及它们在钠离子电容器里的储能机制^[185] (网络版彩图)

Figure 22 Material synthesis process employed for each of the electrodes and the relevant cathode/anode charge storage mechanisms in the sodium ion capacitor ^[185] (color online).

图23 3DFC和3DFAC材料制备及钠离子电容器器件组装图^[187] (网络版彩图)

Figure 23 Schematic illustration showing the conversion from the same raw material (SC) to different carbon materials (3DFCs and 3DFAC) and the construction process of a dual-carbon sodium ion capacitor ^[187] (color online).

333 mA h g^{-1})、优异的倍率和循环性能(在 10 A g^{-1} , 1000圈后容量保持为 99 mA h g^{-1}). 在此基础上, 我们又对3DFCs进行KOH活化得到了高SSA ($1094 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和丰富介孔结构的3DFAC正极材料, 该材料在2.5~4.2 V电位窗口内的比容量为 151 F g^{-1} (71.3 mA h g^{-1}). 所得3DFCs//3DFAC钠离子电容器展示出了高的功率/能量密度(在 200 W kg^{-1} 时为 110 W h kg^{-1} , 在 20 kW kg^{-1} 时为 67 W h kg^{-1}), 在0~4.0 V电位窗口和 2 A g^{-1} 电流密度下10000次循环之后容量保持率为80%^[187].

综上, “双碳”钠离子电容器, 尤其是“双碳”锂离子电池的各项性能指标(能量密度、功率密度和循环

稳定性)相对于正负电极材料种类不同的锂/钠离子电容器器件都有了很大程度的提升,不少“双碳”锂离子电容器的能量密度超过了 200 W h kg^{-1} ,进一步拉近了实验室科研与实际应用的距离.这些优良的性能得益于多孔纳米炭材料的3D、大层间距、合理孔径分布、表面杂原子掺杂等结构特性.然而,需要指出的是,正极电容型多孔炭材料的比容量貌似达到了瓶颈阶段,都很难超过 100 mA h g^{-1} ,还需要从微观层面揭示“材料结构-组成成分-离子及电子传输-储能性能”之间的构效关系,继续开发多组分多结构的新型电容型炭材料.

7 电解液

电解液的种类和浓度及其与电极材料的匹配性对于锂/钠离子混合电容器的电化学性能也有着至关重要的影响.目前已报道的锂/钠离子混合电容器大都采用传统有机锂/钠盐作为电解液,如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiTFSI 、 NaPF_6 、 NaClO_4 或 NaFSI 溶解到碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲基乙基酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸丙烯酯(PC)和乙腈(AN)中的一种、两种或3种的混合溶剂中.此外,锂/钠离子电容器的正负电极材料都面临着一个关键挑战,即在长循环过程或极端条件下它们与电解液之间发生的有害相互作用,如分解、氧化还原反应和腐蚀.电解液添加剂可提升电解液的稳定性、高温性能、长寿命性,并可减少循环过程中有害气体的产生.理想的添加剂在电容器充放电反应时可以提前形成SEI膜,进而可起到阻碍电解液与电极材料之间的反应,降低界面阻抗,增加离子导电性,防止电极材料分解,阻止HF的生成等作用.例如, Boltersdorf等^[188]研究了不同电解液基硬炭//AC锂离子电容器从1 C到10 C的倍率性能,结果发现,碳酸亚乙烯酯(VC)和磷酸三(三甲基硅烷基)(TMSP)可有效提高锂离子电容器的倍率性能. Dahbi等^[189]用脂类溶剂作为 $\text{TiTFSI}/\text{EC}+\text{DMC}$ 电解液的共溶剂,应用到石墨//AC锂离子电容器中.研究发现,丙酸甲酯不仅能让AC电极产生最高的容量,还扩大了器件使用温限,提高了电极材料在低温条件下的容量. Lee等^[190]将二氟草酸硼酸锂作为电解液添加剂应用到AC// LiMn_2O_4 锂离子电容器中,发现添加剂可与有机锂盐发生反应,在 LiMn_2O_4 表面形成草酸盐官能团,从

而导致 LiMn_2O_4 相变延迟,降低了电荷转移阻抗,增加了锂离子电容器的循环稳定性,700次循环之后容量提高了 3.7 F g^{-1} .

此外,电化学储能器件中最危险的部分就是电解液,主要因为有机溶剂都是易挥发易燃的碳酸酯,溶剂的存在使得储能器件在使用过程中容易发生泄漏,有机溶剂还容易发生不可逆的氧化还原反应,生成有机小分子醇、烯、酸等可燃性气体,在电池内部逐渐积累,进而引起电池热失控,甚至爆炸.离子液体(ILs)作为电解液具有较大的电化学窗口、良好的导电性、不挥发、不可燃、热稳定性高的特点,可改善碳酸酯类电解液抗氧化性低的问题,所以为提高锂/钠离子储能器件的安全性提供了可能.

然而,有关“有机锂盐+ILs”复合电解液只有些许应用到锂离子电池的研究报道.结果发现,ILs应用在锂离子电池上的最大困难是负极稳定性差,尤其是 EMI^+ 基ILs.以目前在超级电容器领域应用性能良好的EMIMBF₄电解液为例,其咪唑基的2-位碳上含有酸性质子,使其对锂金属负极不稳定,在未达到石墨负极嵌锂电位时 EMI^+ 就会在石墨表面分解还原形成钝化膜. EMI^+ 的还原分解一方面破坏了电解液本身的性质,另一方面破坏了石墨表面甚至内部结构,不能形成稳定的SEI膜,从而阻止了电池的进一步循环,因此必须阻止 EMI^+ 的还原分解.改善ILs与负极相容性的办法有:(1)将2-位碳上的氢用烷基取代;(2)采用还原电位较高的负极材料(如钛酸锂);(3)选择合适的阴离子如双(氟磺酰)亚胺阴离子(FSI^-);(4)加入成膜添加剂.基于此,已有一些ILs,如 $\text{PP}_{13}\text{TFSI}$ 、EMIMFSI、EMIMTFSI、 $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ 、MMEPyrTFSI、AVImTFSI等被用作电解质或有机锂盐的溶剂,结果发现ILs的加入在提高电解液的安全性,尤其是可燃性方面,有很大的贡献,但是却使锂离子负极半电池的倍率性能有所损失^[191-194].

在锂离子电容器方面,“有机锂盐+ILs”复合电解液的研究报道少之又少, Huang等^[195]将市售超级电容器的电解质 Et_4NBF_4 和 LiPF_6 混合溶解于 $\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ 中作为LTO// LiMn_2O_4 +AC锂离子电容器的电解液,研究发现,使用混合电解液之后,电容器的倍率性能和循环稳定性都有所改善,如图24所示,当 LiPF_6 和 Et_4NBF_4 的浓度分别为0.2和0.8 M时,所得锂离子电容器在4 C倍率下循环5000次之后容量保持率高达

图 24 LTO/(LiMn₂O₄+AC)锂离子电容器在0.8 C (a)和4 C (b)时的循环寿命图^[195] (网络版彩图)

Figure 24 Galvanostatic cycling stability of LTO/(LiMn₂O₄+AC) at 0.8 C (a) and 4 C (b) [195] (color online).

96.23%, 远高于未添加Et₄NBF₄的纯LiPF₆盐基电容器 (62.35%)。在钠离子电容器方面, MacFarlane等^[177]将钠盐NaFSI溶解到不燃烧的ILs *N*-丙基-*N*-甲基吡咯烷双(氟磺酰基)酰亚胺(C₃mpyrFSI)中作为金属钠//N/S共掺杂介孔碳钠离子电容器的电解液, 研究发现ILs的引入增加了钠离子电容器的循环稳定性, 所得钠离子电容器的能量密度最高达263 W h kg⁻¹, 3000次循环之后容量无衰减, 50℃时容量还有所提升。

综上, 锂/钠离子电容器因为电解液的问题还存在工作电压窗口低和安全隐患大的缺点, 但是有关“有机锂/钠盐+ILs”复合电解液在锂/钠离子电容器方面的研究尚未完全开启。因此, 开发出新型、高安全、高电压窗口、宽温限的“有机锂/钠盐+ILs”多功能电解液, 探讨电解液的组成和浓度对正负电极材料电化学容量和可燃性等的影响, 是提升锂/钠离子电容器性能的主要

策略之一, 也是未来锂/钠离子电容器的发展方向之一。然而, 有机锂/钠盐、ILs、有机溶剂种类繁多, 不同组成的电解液直接决定其不同的电化学特性, 什么种类的ILs可以让金属化合物电池型电极材料发生赝电容器行为? 什么溶剂有利于双电层和赝电容倍率性能的提升? 要解决这些类似问题, 只能从电解液的本征结构入手, 深入研究电解液本征结构对其自身性质进而对正负电极电化学行为的影响和内在关系。

8 预嵌锂/钠

当锂/钠离子电容器采用多孔活性炭取代了锂/钠离子电池富锂/钠化合物正极之后, 因为正极缺少锂/钠离子源而成为不完美的储能器件。因为锂/钠离子源的不足, 石墨等负极(嵌锂/钠化合物负极除外)在首次充放电过程中都存在不可逆嵌锂/钠的行为, 这样会出现电解液锂/钠离子浓度不足的现象, 同时也会导致相同摩尔数的阴离子在正极活性炭表面的不可逆吸附, 严重影响体系的电化学性能。因此, 负极预嵌锂/钠是锂/钠离子电容器制造技术中至关重要的一环, 它可以避免电解液离子浓度的降低、减小不可逆容量、提升工作电压窗口和循环稳定性。在锂离子电容器领域, 已有不少有关预嵌锂方法的报道。目前, 已报道的负极预嵌锂方法主要有: (1) 电化学预嵌锂; (2) 外部短路预嵌锂; (3) 内部短路预嵌锂; (4) 采用牺牲性金属锂电极、稳定性锂粉或锂条置于负极一侧, 该锂源在锂离子电容器第一次充电时部分或完全溶解; (5) 把含锂过渡金属氧化物或有机物与活性炭材料混合做成正极, 在第一次充电时不可逆地为石墨类负极提供锂离子, 之后活性炭是唯一的电极活性物质。然而, 这些策略都各有优缺点。

电化学预嵌锂是科研人员最常用的预嵌锂方法, 该方法是让负极与隔膜、电解液和锂片组装成负极半电池, 采用在小电流密度下放电或反复充放电的方式对负极进行预嵌锂处理, 嵌锂电流和嵌锂量可控。Shi等^[196]研究了嵌锂量对器件性能的影响, 发现嵌锂量低于200 mA h g⁻¹时中间相炭球材料里的石墨结构仍然得以保存, 预嵌锂量从250 mA h g⁻¹增加到300 mA h g⁻¹时电极材料会发生相变, 预嵌锂量为300 mA h g⁻¹时器件性能最佳。他们还发现, 在电化学预嵌锂过程中, 当电压低于0.2 V时会出现两个低且稳

定的锂离子插入平台, 利用第一个预嵌锂平台所得锂离子电容器具有高的功率密度(6.3 kW kg^{-1})和突出的循环稳定性, 利用第2个嵌锂平台所得锂离子电容器具有高的能量密度(92.3 W h kg^{-1})^[197]。Yuan等^[198]发现, 相比于恒电流单次负极嵌锂, 三次嵌锂制备的锂离子电容器性能最好。然而, 电化学预嵌锂耗时长, 操作复杂, 不适合工业生产。

外部短路预嵌锂方法, 就是将负极半电池通过导线直接短路进行放电嵌锂。Yuan等^[198]发现, 采用外部短路预嵌锂方式时, 嵌锂电位截止到0.05 V时制备的锂离子电容器的性能最好。Sivakkumar等^[199]研究了预嵌锂工艺对SEI膜乃至锂离子电容器稳定性的影响, 他们发现在外部短路时加一个电阻器好过直接短路和电化学预嵌锂, 所得SEI膜相对稳定。然而, 外部短路预嵌锂同样具有制作工艺复杂、成本高、耗时长缺点。

采用内部短路法时, 不使用隔膜材料, 将负极直接与锂片短路接触, 电压可瞬间从3.3 V降到0.004 V, 之后再随嵌锂时间的增加而缓慢降低到接近但是并未达到0 V, 该方法可实现快速预嵌锂, 热量也可快速消散。Koo等^[200]发现, 嵌锂量越多, 负极片颜色变化越大, 从黑色-棕色-棕黄-金黄色依次改变, 他们发现使用内部短路预嵌锂方法得到的锂离子电容器的库仑效率和循环稳定性较电化学预嵌锂和外部短路预嵌锂高。然而, 内部预嵌锂所用的金属锂也需要谨慎处理, 避免与水产生剧烈反应, 导致火灾和爆炸。

在实际生产时, 企业大多数会在负极一侧置入锂片作为锂源进行锂掺杂, 这样不仅难以控制锂掺杂量, 还存在安全隐患。后来发展到将金属锂粉压在负极表面取代锂片进行预嵌锂^[31]。Zheng等^[201]采用不同锂粉载量的硬炭为负极, AC为正极, 构筑了锂离子电容器, 发现锂粉含量为12.5%~20%时, 所得锂离子电容器在4.1 V电压窗口内具有良好的稳定性。然而, 锂粉的纯度为97%~98%, 低的纯度会增加电池自放电速度, 也存在安全隐患。而锂箔的纯度为99%, 因此, 他们将条状的锂箔作为锂源放置在硬炭//AC锂离子电容器叠片式样件的负极表面, 锂箔的用量根据负极的比容量来确定, 贴上锂条的负极在电解液中浸泡24 h可完成预嵌锂^[202]。所得锂离子电容器的最高能量密度为 14 W h kg^{-1} (基于器件整体质量), 为传统双电层电容器能量密度的3倍, 最高功率密度可达 12 kW kg^{-1} , 在125 °C的高倍率下依然可以循环50000次。然而, 贴高纯

度锂箔的嵌锂方式也至少需要18 h, 为了缩短嵌锂时间, 他们又将锂箔冲压成不同厚度的锂膜, 甚至还在锂膜上打了微小的孔, 研究发现嵌锂时间可缩短到10 min, 20 μm 厚的锂膜预嵌锂结果最佳, 所得锂离子电容器的比容量较厚锂条嵌锂电容器的比容量增加了3.8%, 且ESR也降低了16%^[203]。

除了锂片、锂箔或锂粉, 一些含锂过渡金属氧化物也可作为锂源与活性炭材料混合做成正极, 取代其他预嵌锂方式。它们通常具有高的理论比容量, 在第一次循环时锂离子可以从化合物中脱出然后有效地插入到负极材料中, 被插入的锂离子只有部分可以恢复到含锂过渡金属化合物中, 即第一次循环有不可逆性。Kim等^[204]将10 wt%的 Li_2MoO_3 作为锂源放入正极材料中, 所组装的电容器的电压窗口可以达到4.7 V, 具有良好的倍率性能。Béguin等^[205]用 $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{1.35}\text{O}_2$ 作为嵌锂源, 该材料中锂离子的脱出电位为4.2 V, 可以防止电解液氧化, 具有较好的循环稳定性。Zhang^[206]将 Li_2CuO_2 作为锂盐加入到正极中, 可与电化学预嵌锂方式产生等效的比容量。然而, 这些含锂过渡金属氧化物在第一次循环之后就不再有电化学活性, 这部分质量就对容量再无贡献, 从而会导致器件能量密度的下降。Brousse等^[207]提出了一种更安全更经济的预嵌锂策略, 他们用牺牲性的锂化有机材料——3,4-二羟基苯甲腈锂盐(Li_2DHBN), 与AC混合起来作为正极。这种化合物不溶于有机溶剂, 分子量小且不含其他金属元素, 廉价易得, 理论比容量高(图25, 365 mA h g^{-1}), 它可以在最初的操作过程中, 在3.5 V的低电压下实现脱锂, 并不可逆地为石墨电极提供锂离子。更重要的是, 脱锂之后的材料会完全溶解于电解液中, 使得AC成为唯一的正极材料。所得锂离子电容器的能量密度为 60 W h kg^{-1} , 在2.5 V电位窗口下循环25000次之后容量保持率高达95%以上。

9 总结与展望

超级电容器能量密度低, 锂/钠离子电池功率密度低, 它们在单独使用时均无法满足当前快速发展的现代交通电气化装置的需求。因此, 将超级电容器和锂/钠离子电池进行“内部交叉”, 构筑成锂/钠离子混合电容器的研究逐渐兴起。锂/钠离子电容器拥有电池和电容器的双重特性, 具有比常规电容器能量密度大, 比

图 25 Li_2DHBN 的氧化公式及所得锂离子电容器在不同电流密度下的循环寿命曲线^[207] (网络版彩图)

Figure 25 The scheme showing oxidation of Li_2DHBN to DOBN , and the cycle life of lithium ion capacitor at different current densities ^[207] (color online).

锂/钠离子电池功率密度高的优点。事实证明, 经过20多年的努力, 通过选择合适的电极材料, 可以构筑出功率密度接近市售超级电容器的锂/钠离子电容器, 一些锂离子电容器的技术已经成功商业化。然而, 锂/钠离子电容器的整体性能, 尤其是能量密度, 不能与先进电池相竞争, 这严重制约了锂/钠离子电容器在工业上的发展和应用。锂/钠离子电容器存在的瓶颈问题是: 正负电极的比容量和动力学匹配性不佳, 导致所组装的锂/钠离子电容器在大电流充放电密度下输出的能量密度较低且循环寿命差。

对比锂离子电容器与钠离子电容器各项性能发现, 由于钠离子的相对原子质量和有效离子半径明显大于锂离子, 使得同一电容型活性炭正极材料在有机钠盐电解液中的初始比容量和倍率性能都低于其在有机锂盐电解液中的性能。像石墨这样层间距窄的传统插入型锂离子电池负极材料不能用作钠离子电容器的负极。即便其他材料可以用作钠离子电容器负极材料, 大粒径的钠离子在电化学反应过程中会导致大部分电极材料发生显著的结构变化, 降低充/放电速度, 使同一负极材料在有机钠盐里的储钠容量和倍率性能都远低于在有机锂盐里的性能, 最终导致钠离子电容器的能量密度、功率密度和循环寿命都不及锂离子电容

器。不过, 钠离子电容器也才处于起步研究阶段, 我们相信通过坚持不懈的努力, 钠离子电容器的性能肯定会有大幅度的提升。

为了提高锂/钠离子电容器的各项性能, 寻找新材料依然是最基本的工作, 其中, 电容型炭材料是锂/钠离子电容器必不可少的电极活性物质, 锂/钠离子电容器的能量密度受它控制。然而, 市售活性炭在有机锂/钠盐电解液里的比容量很低, 最近开发的具有高SSA、分级多孔和杂原子掺杂的纳米炭材料的比容量虽有所提高, 但也有限, 在3~4.5 V电位窗口内比容量能超过 100 mA h g^{-1} 的炭材料都很少见, 与负极材料的高比容量相比差距太大, 导致正负电极容量匹配性差, 构筑锂/钠离子电容器时需要正极材料的质量多, 从而限制了器件的能量密度。此外, 这些高端活性炭材料的SSA很高, 也存在振实密度和压实密度小的缺点, 影响着锂/钠锂离子电容器体积能量密度的提升。因此, 迫切需要进一步设计和构筑多组分多结构、兼具高质量比容量和高体积比容量的新型纳米炭双电层储能材料。

锂/钠离子的功率特性取决于插入型储锂/钠等电池电极材料。然而, 对于石墨电极而言, 其理论比容量不够高, 倍率性能较差, 依然抑制了商用锂离子电容器

能量密度的提升。另外, 因层间距太小还不适合作为钠离子电容器的负极材料, 膨胀石墨或许会成为潜在的钠离子电容器负极材料。经过多年的改进, 硅负极基锂离子电池的性能已获得了良好的结果, 但是还未有钠离子电容器用硅负极的报道。硬炭基锂/钠离子电容器的能量密度虽有提升, 但仍然不能满足市场需求, 还需要继续增进。对于LTO电极, 高的放电电位依然限制着锂离子电池的电位窗口。对于其他金属化合物, 在锂离子电池领域表现出了良好性能的化合物有: 氮化铌、金属钒酸盐、氧化锰、氧化铁、氧化钨、氧化钼和氮化钼; 在钠离子电容器领域表现出良好性能的化合物有: 氧化钛、硫化锡和硫化钼。总之, 负极材料的导电性差、层间距较小、在充放电过程中材料易发生不可恢复的体积膨胀和结构塌陷等问题, 虽然通过优化材料结构得以改善, 但是依然存在倍率性能低和循环稳定性差的问题。因此, 仍需继续开发具有良好储锂/钠动力学特性的电极材料去弥补两电极储能容量和动力学上的差异, 寻找新材料时需要考虑的方面包括结晶度、颗粒尺寸、电导率、氧化还原电位、表面/界面设计、比容量、稳定性、二元或三元复合物等, 旨在进一步缩短电子和离子的传输路径。

“双碳”锂/钠离子电容器, 因其正负电极都采用高性能炭材料, 避免了金属元素的使用, 增大了正负电极的动力学匹配性, 在很大程度上提升了锂/钠离子电容器的能量密度、倍率性能和循环稳定性, 进一步拉近了实验室科研与实际应用的距离。这些优良的性能都得益于多孔纳米炭材料的3D、大层间距、合理孔径分布、表面杂原子掺杂等结构特性。若要继续提升“双碳”电容器的各项性能, 需要从微观层面揭示“材料结

构-组成成分-离子及电子传输-储能性能”之间的构效关系, 继续开发具有快速脱/嵌锂/钠动力学特性的炭负极材料和具有高比容量的电容型炭正极材料。

锂/钠离子电容器因为电解液的问题还存在工作电压窗口低和安全隐患大的缺点, 对于电解液, 电压窗口、离子导电性、热稳定和可燃性等都需要被考虑。ILs作为电解液具有较大的电化学窗口、良好的导电性、热稳定性、极好的抗氧化性和不可燃的特点, 可改善碳酸酯类电解液抗氧化性低的问题, 为提高锂/钠离子储能器件的安全性提供了可能。但是有关“有机锂/钠盐+ILs”复合电解液在锂/钠离子电容器方面的研究不多。因此, 从电解液的本征结构入手, 深入研究电解液本征结构对其自身性质进而对正负电极电化学行为的影响和内在关系, 探讨电解液的组成和浓度对正负电极材料电化学容量和可燃性等的影响, 开发新型、高安全、高电压窗口、宽温限的“有机锂/钠盐+ILs”多功能电解液, 也是未来锂/钠离子电容器的发展方向之一。

最后, 负极预嵌锂/钠是锂/钠离子电容器制造技术中至关重要的一环。已报道的负极预嵌锂方法主要有: 电化学预嵌锂; 外部短路预嵌锂; 内部短路预嵌锂; 采用牺牲性金属锂电极、稳定性锂粉或锂条, 该电极在锂离子电池第一次充电时部分或完全溶解; 将含锂过渡金属氧化物与活性炭材料混合做成正极。然而, 这些策略都各有优缺点。在钠离子电容器方面, 一般都采用电化学预嵌钠方式, 还未发现其他预嵌/钠方式的研究报道。无论是锂离子电池还是钠离子电容器, 想要加快商业化应用, 都需要继续开发高效的预嵌锂/钠方法。

参考文献

- 1 Simon P, Gogotsi Y. *Nat Mater*, 2008, 7: 845–854
- 2 Conway BE. *Electrochemical supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Plenum Publisher, 1999
- 3 Yan J, Wang Q, Wei T, Fan Z. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1300816
- 4 Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. *Science*, 2014, 343: 1210–1211
- 5 Zhang X, Peng C, Wang R, Lang J. *RSC Adv*, 2015, 5: 32159–32167
- 6 Wang H, Guan C, Wang X, Fan HJ. *Small*, 2015, 11: 1470–1477
- 7 Liu W, Jiang J, Wang H, Deng C, Wang F, Peng G. *J Energy Chem*, 2016, 25: 817–824
- 8 Lung-Hao Hu B, Wu FY, Lin CT, Khlobystov AN, Li LJ. *Nat Commun*, 2013, 4: 1687
- 9 Yuan T, Li WT, Zhang W, He YS, Zhang C, Liao XZ, Ma ZF. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 10849–10857
- 10 Ma Y, Chang H, Zhang M, Chen Y. *Adv Mater*, 2015, 27: 5296–5308

- 11 Gu H, Zhu YE, Yang J, Wei J, Zhou Z. *ChemNanoMat*, 2016, 2: 578–587
- 12 Naoi K, Ishimoto S, Miyamoto J, Naoi W. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9363–9673
- 13 Naoi K. *Fuel Cells*, 2010, 10: 825–833
- 14 Zuo W, Li R, Zhou C, Li Y, Xia J, Liu J. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600539
- 15 Aravindan V, Ulaganathan M, Madhavi S. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7538–7548
- 16 Wang H, Zhu C, Chao D, Yan Q, Fan HJ. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702093
- 17 Sennu P, Aravindan V, Ganesan M, Lee YG, Lee YS. *ChemSusChem*, 2016, 9: 849–854
- 18 Rauhala T, Leis J, Kallio T, Vuorilehto K. *J Power Sources*, 2016, 331: 156–166
- 19 Pandey GP, Klankowski SA, Liu T, Wu J, Li J. *J Power Sources*, 2017, 342: 1006–1016
- 20 Li B, Dai F, Xiao Q, Yang L, Shen J, Zhang C, Cai M. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 102–106
- 21 Yu F, Liu Z, Zhou R, Tan D, Wang H, Wang F. *Mater Horiz*, 2018, 5: 529–535
- 22 Sun X, Zhang X, Zhang H, Xu N, Wang K, Ma Y. *J Power Sources*, 2014, 270: 318–325
- 23 Sun X, Zhang X, Wang K, Xu N, Ma Y. *J Solid State Electrochem*, 2015, 19: 2501–2506
- 24 Roy P, Srivastava SK. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2454–2484
- 25 Han WQ, Wang XL. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 243104
- 26 Lee JH, Lee SH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28974–28981
- 27 Yang H, Xu H, Wang L, Zhang L, Huang Y, Hu X. *Chem Eur J*, 2017, 23: 4203–4209
- 28 Xu N, Sun X, Zhang X, Wang K, Ma Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 94361–94368
- 29 Fu CC, Zhang LJ, Peng JH, Wang H, Yan H. *Ionics*, 2016, 22: 1829–1836
- 30 Deng B, Lei T, Zhu W, Xiao L, Liu J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1704330
- 31 Cao W, Li Y, Fitch B, Shih J, Doung T, Zheng J. *J Power Sources*, 2014, 268: 841–847
- 32 Aravindan V, Shubha N, Ling WC, Madhavi S. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6145–6151
- 33 Zuo W, Wang C, Li Y, Liu J. *Sci Rep*, 2015, 5: 7780
- 34 Wang F, Liu Z, Yuan X, Mo J, Li C, Fu L, Zhu Y, Wu X, Wu Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 14922–14929
- 35 Zheng S, Ma J, Wu ZS, Zhou F, He YB, Kang F, Cheng HM, Bao X. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2001–2009
- 36 Li M, Pan F, Choo ESG, Lv Y, Chen Y, Xue J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 6972–6981
- 37 Dai J, Fu K, Palanisamy R, Gong A, Pastel G, Kornfeld R, Zhu H, Sanghadasa M, Bekyarova E, Hu L. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 15266–15272
- 38 Naoi K, Kisu K, Iwama E, Nakashima S, Sakai Y, Orikasa Y, Leone P, Dupré N, Brousse T, Rozier P, Naoi W, Simon P. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2143–2151
- 39 Peng CJ, Tsai DS, Chang C, Le MV. *J Alloys Compd*, 2015, 627: 186–191
- 40 Arun N, Jain A, Aravindan V, Jayaraman S, Chui Ling W, Srinivasan MP, Madhavi S. *Nano Energy*, 2015, 12: 69–75
- 41 Wu H, Rao CV, Rambabu B. *Mater Chem Phys*, 2009, 116: 532–535
- 42 Liu LY, Zhang X, Li HX, Liu B, Lang JW, Kong LB, Yan XB. *Chin Chem Lett*, 2017, 28: 206–212
- 43 Lee WSV, Peng E, Li M, Huang X, Xue JM. *Nano Energy*, 2016, 27: 202–212
- 44 Shellikeri A, Yturriaga S, Zheng JS, Cao W, Hagen M, Read JA, Jow TR, Zheng JP. *J Power Sources*, 2018, 392: 285–295
- 45 Song X, Ma X, Yu Z, Ning G, Li Y, Sun Y. *ChemElectroChem*, 2018, 5: 1474–1483
- 46 Zhang T, Zhang F, Zhang L, Lu Y, Zhang Y, Yang X, Ma Y, Huang Y. *Carbon*, 2015, 92: 106–118
- 47 Song MY, Kim NR, Cho SY, Jin HJ, Yun YS. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 616–624
- 48 Bokhari SW, Siddique AH, Pan H, Li Y, Imtiaz M, Chen Z, Zhu SM, Zhang D. *RSC Adv*, 2017, 7: 18926–18936
- 49 Li S, Wang X. *J Power Sources*, 2015, 282: 394–400
- 50 Kim JH, Kim JS, Lim YG, Lee JG, Kim YJ. *J Power Sources*, 2011, 196: 10490–10495
- 51 Yang JJ, Choi CH, Seo HB, Kim HJ, Park SG. *Electrochim Acta*, 2012, 86: 277–281
- 52 Qian Y, Cai X, Zhang C, Jiang H, Zhou L, Li B, Lai L. *Electrochim Acta*, 2017, 258: 1311–1319
- 53 Wang G, Liu ZY, Wu JN, Lu Q. *Mater Lett*, 2012, 71: 120–122
- 54 Wang LP, Yu L, Satish R, Zhu J, Yan Q, Srinivasan M, Xu Z. *RSC Adv*, 2014, 4: 37389–37394
- 55 Song H, Fu J, Ding K, Huang C, Wu K, Zhang X, Gao B, Huo K, Peng X, Chu PK. *J Power Sources*, 2016, 328: 599–606

- 56 Jain A, Aravindan V, Jayaraman S, Kumar PS, Balasubramanian R, Ramakrishna S, Madhavi S, Srinivasan MP. *Sci Rep*, 2013, 3: 3002
- 57 Satish R, Vanchiappan A, Wong CL, Ng KW, Srinivasan M. *Electrochim Acta*, 2015, 182: 474–481
- 58 Krishnamoorthy K, Pazhamalai P, Sahoo S, Lim JH, Choi KH, Kim SJ. *ChemElectroChem*, 2017, 4: 3302–3308
- 59 Zhang Y, Yuan C, Ye K, Jiang X, Yin J, Wang G, Cao D. *Electrochim Acta*, 2014, 148: 237–243
- 60 Gao X, Zhan C, Yu X, Liang Q, Lv R, Gai G, Shen W, Kang F, Huang ZH. *Materials*, 2017, 10: 414
- 61 Cao Y, Xiao L, Sushko ML, Wang W, Schwenzer B, Xiao J, Nie Z, Saraf LV, Yang Z, Liu J. *Nano Lett*, 2012, 12: 3783–3787
- 62 Klankowski SA, Pandey GP, Malek GA, Wu J, Rojas RA, Li J. *Electrochim Acta*, 2015, 178: 797–805
- 63 Yi R, Chen S, Song J, Gordin ML, Manivannan A, Wang D. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 7433–7439
- 64 Liu X, Jung HG, Kim SO, Choi HS, Lee S, Moon JH, Lee JK. *Sci Rep*, 2013, 3: 3183
- 65 Liu T, Lee B, Lee MJ, Park J, Chen Z, Noda S, Lee SW. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 3367–3375
- 66 Cao WJ, Shih J, Zheng JP, Doung T. *J Power Sources*, 2014, 257: 388–393
- 67 Zheng JS, Zhang L, Shellikeri A, Cao W, Wu Q, Zheng JP. *Sci Rep*, 2017, 7: 41910
- 68 Sun X, Zhang X, Liu W, Wang K, Li C, Li Z, Ma Y. *Electrochim Acta*, 2017, 235: 158–166
- 69 Ni J, Huang Y, Gao L. *J Power Sources*, 2013, 223: 306–311
- 70 Jayaraman S, Jain A, Ulaganathan M, Edison E, Srinivasan MP, Balasubramanian R, Aravindan V, Madhavi S. *Chem Eng J*, 2017, 316: 506–513
- 71 Ajuria J, Redondo E, Arnaiz M, Mysyk R, Rojo T, Goikolea E. *J Power Sources*, 2017, 359: 17–26
- 72 Ding Y, Yang B, Chen J, Zhang L, Li J, Li Y, Yan X. *Sci China Mater*, 2018, 61: 285–295
- 73 Zhao XY, Bai X, Yang W, Shen D, Yang H, Lun N, Qi YX, Bai YJ. *New J Chem*, 2016, 40: 9986–9992
- 74 Kim EH, Jung Y. *Carbon Lett*, 2014, 15: 277–281
- 75 Ma S, Hou C, He C, Gong B. *Carbon Tech*, 2016, 35: 47–50 (in Chinese) [马少宁, 候春平, 贺超, 龚波林. 碳素技术, 2016, 35: 47–50]
- 76 Cao W, Zheng J, Adams D, Doung T, Zheng JP. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: A2087–A2092
- 77 Schroeder M, Menne S, Ségalini J, Saurel D, Casas-Cabanas M, Passerini S, Winter M, Balducci A. *J Power Sources*, 2014, 266: 250–258
- 78 Schroeder M, Winter M, Passerini S, Balducci A. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A1240–A1245
- 79 Schroeder M, Winter M, Passerini S, Balducci A. *J Power Sources*, 2013, 238: 388–394
- 80 Lim YG, Park MS, Kim KJ, Jung KS, Kim JH, Shahabuddin M, Byun D, Yu JS. *J Power Sources*, 2015, 299: 49–56
- 81 Jian Z, Bommier C, Luo L, Li Z, Wang W, Wang C, Greaney PA, Ji X. *Chem Mater*, 2017, 29: 2314–2320
- 82 Wang HB, Yu Q, Qu J. *Russ J Phys Chem*, 2017, 91: 1152–1155
- 83 Fan L, Liu Q, Chen S, Xu Z, Lu B. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602778
- 84 Leng K, Zhang F, Zhang L, Zhang T, Wu Y, Lu Y, Huang Y, Chen Y. *Nano Res*, 2013, 6: 581–592
- 85 Xue R, Yan J, Jiang L, Yi B. *Mater Chem Phys*, 2015, 160: 375–382
- 86 Naoi K, Ishimoto S, Isobe Y, Aoyagi S. *J Power Sources*, 2010, 195: 6250–6254
- 87 Lee B, Yoon JR. *Curr Appl Phys*, 2013, 13: 1350–1353
- 88 Aravindan V, Chuilung W, Madhavi S. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16026–16031
- 89 Kim JH, Lee SH. *J Power Sources*, 2016, 331: 1–9
- 90 Que L, Wang Z, Yu F, Gu D. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 8716–8723
- 91 Kim JH, Yoon JR, Lee SH. *Electrochim Acta*, 2016, 220: 231–236
- 92 Bhat SSM, Babu B, Feygenson M, Neufeld JC, Shaijumon MM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 437–447
- 93 Babu B, Shaijumon MM. *J Power Sources*, 2017, 353: 85–94
- 94 Dong S, Shen L, Li H, Nie P, Zhu Y, Sheng Q, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21277–21283
- 95 Choi HJ, Kim JH, Kim HK, Lee SH, Lee YH. *Electrochim Acta*, 2016, 208: 202–210
- 96 Kim JH, Choi HJ, Kim HK, Lee SH, Lee YH. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 13549–13556
- 97 Kim H, Cho MY, Kim MH, Park KY, Gwon H, Lee Y, Roh KC, Kang K. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1500–1506
- 98 Kim HK, Mhamane D, Kim MS, Roh HK, Aravindan V, Madhavi S, Roh KC, Kim KB. *J Power Sources*, 2016, 327: 171–177
- 99 Yang C, Lan JL, Liu WX, Liu Y, Yu YH, Yang XP. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 18710–18719
- 100 Wang F, Wang C, Zhao Y, Liu Z, Chang Z, Fu L, Zhu Y, Wu Y, Zhao D. *Small*, 2016, 12: 6207–6213

- 101 Que L, Yu F, Wang Z, Gu D. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 27–35
- 102 Tang G, Cao L, Xiao P, Zhang Y, Liu H. *J Power Sources*, 2017, 355: 1–7
- 103 Bauer D, Roberts AJ, Matsumi N, Darr JA. *Nanotechnology*, 2017, 28: 195403
- 104 Dong J, Jiang Y, Li Q, Wei Q, Yang W, Tan S, Xu X, An Q, Mai L. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 10827–10835
- 105 Babu B, Ullattil SG, Prasannachandran R, Kavil J, Periyat P, Shaijumon MM. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 5401–5412
- 106 Le Z, Liu F, Nie P, Li X, Liu X, Bian Z, Chen G, Wu HB, Lu Y. *ACS Nano*, 2017, 11: 2952–2960
- 107 Zhu YE, Yang L, Sheng J, Chen Y, Gu H, Wei J, Zhou Z. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701222
- 108 Wang R, Wang S, Zhang Y, Jin D, Tao X, Zhang L. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 1017–1027
- 109 Que LF, Yu FD, Wang ZB, Gu DM. *Small*, 2018, 14: 1704508
- 110 Li H, Lang J, Lei S, Chen J, Wang K, Liu L, Zhang T, Liu W, Yan X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800757
- 111 Ma G, Li K, Li Y, Gao B, Ding T, Zhong Q, Su J, Gong L, Chen J, Yuan L, Hu B, Zhou J, Huo K. *ChemElectroChem*, 2016, 3: 1360–1368
- 112 Lim E, Kim H, Jo C, Chun J, Ku K, Kim S, Lee HI, Nam IS, Yoon S, Kang K, Lee J. *ACS Nano*, 2014, 8: 8968–8978
- 113 Liu S, Zhou J, Cai Z, Fang G, Cai Y, Pan A, Liang S. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 17838–17847
- 114 Liu M, Zhang L, Han P, Han X, Du H, Yue X, Zhang Z, Zhang H, Cui G. *Part Part Syst Charact*, 2015, 32: 1006–1011
- 115 Wang P, Wang R, Lang J, Zhang X, Chen Z, Yan X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9760–9766
- 116 Lim E, Jo C, Kim MS, Kim MH, Chun J, Kim H, Park J, Roh KC, Kang K, Yoon S, Lee J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3711–3719
- 117 Wang X, Li Q, Zhang L, Hu Z, Yu L, Jiang T, Lu C, Yan C, Sun J, Liu Z. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800963
- 118 Shen L, Lv H, Chen S, Kopold P, van Aken PA, Wu X, Maier J, Yu Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700142
- 119 Lim E, Lim WG, Jo C, Chun J, Kim MH, Roh KC, Lee J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 20969–20977
- 120 Dubal DP, Jayaramulu K, Zboril R, Fischer RA, Gomez-Romero P. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 6096–6106
- 121 Ding R, Qi L, Wang H. *RSC Adv*, 2013, 3: 12581–12584
- 122 Ding R, Qi L, Wang H. *Electrochim Acta*, 2013, 114: 726–735
- 123 Wei T, Yang G, Wang C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 31861–31870
- 124 Thangavel R, Moorthy B, Kim DK, Lee YS. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602654
- 125 Thangavel R, Kaliyappan K, Kang K, Sun X, Lee YS. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502199
- 126 Zhao Y, Cui Y, Shi J, Liu W, Shi Z, Chen S, Wang X, Wang H. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 15243–15252
- 127 Yang M, Zhong Y, Ren J, Zhou X, Wei J, Zhou Z. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500550
- 128 Wang R, Liu P, Lang J, Zhang L, Yan X. *Energy Storage Mater*, 2017, 6: 53–60
- 129 Liu C, Zhang C, Song H, Zhang C, Liu Y, Nan X, Cao G. *Nano Energy*, 2016, 22: 290–300
- 130 Zhang F, Zhang T, Yang X, Zhang L, Leng K, Huang Y, Chen Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1623–1632
- 131 An C, Liu X, Gao Z, Ding Y. *Sci China Mater*, 2017, 60: 217–227
- 132 Zhang S, Li C, Zhang X, Sun X, Wang K, Ma Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 17136–17144
- 133 Xu J, Li Y, Wang L, Cai Q, Li Q, Gao B, Zhang X, Huo K, Chu PK. *Nanoscale*, 2016, 8: 16761–16768
- 134 Kim MS, Lim E, Kim S, Jo C, Chun J, Lee J. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1603921
- 135 Liu W, Li J, Feng K, Sy A, Liu Y, Lim L, Lui G, Tjandra R, Rasenthiran L, Chiu G, Yu A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 25941–25953
- 136 Chen K, Xue D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29522–29528
- 137 Wang R, Lang J, Zhang P, Lin Z, Yan X. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2270–2278
- 138 Chen Z, Augustyn V, Jia X, Xiao Q, Dunn B, Lu Y. *ACS Nano*, 2012, 6: 4319–4327
- 139 Kiruthiga R, Nithya C, Karvembu R, Venkata Rami Reddy B. *Electrochim Acta*, 2017, 256: 221–231
- 140 Chaturvedi A, Hu P, Kloc C, Lee YS, Aravindan V, Madhavi S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19819–19825
- 141 Cui J, Yao S, Lu Z, Huang JQ, Chong WG, Ciucci F, Kim JK. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702488
- 142 Long Y, Yang J, Gao X, Xu X, Fan W, Yang J, Hou S, Qian Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 10945–10954
- 143 Zhao X, Cai W, Yang Y, Song X, Neale Z, Wang HE, Sui J, Cao G. *Nano Energy*, 2018, 47: 224–234
- 144 Ren JJ, Su LW, Qin X, Yang M, Wei JP, Zhou Z, Shen PW. *J Power Sources*, 2014, 264: 108–113
- 145 Ahn W, Lee DU, Li G, Feng K, Wang X, Yu A, Lui G, Chen Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 25297–25305
- 146 Lin Z, Sun D, Huang Q, Yang J, Barsoum MW, Yan X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 14096–14100

- 147 Wang H, Zhang Y, Ang H, Zhang Y, Tan HT, Zhang Y, Guo Y, Franklin JB, Wu XL, Srinivasan M, Fan HJ, Yan Q. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3082–3093
- 148 Come J, Naguib M, Rozier P, Barsoum MW, Gogotsi Y, Taberna PL, Morcrette M, Simon P. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A1368–A1373
- 149 Byeon A, Glushenkov AM, Anasori B, Urbankowski P, Li J, Byles BW, Blake B, Van Aken KL, Kota S, Pomerantseva E, Lee JW, Chen Y, Gogotsi Y. *J Power Sources*, 2016, 326: 686–694
- 150 Yu P, Cao G, Yi S, Zhang X, Li C, Sun X, Wang K, Ma Y. *Nanoscale*, 2018, 10: 5906–5913
- 151 Luo J, Zhang W, Yuan H, Jin C, Zhang L, Huang H, Liang C, Xia Y, Zhang J, Gan Y, Tao X. *ACS Nano*, 2017, 11: 2459–2469
- 152 Kajiyama S, Szabova L, Iinuma H, Sugahara A, Gotoh K, Sodeyama K, Tateyama Y, Okubo M, Yamada A. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601873
- 153 Wang X, Kajiyama S, Iinuma H, Hosono E, Oro S, Moriguchi I, Okubo M, Yamada A. *Nat Commun*, 2015, 6: 6544
- 154 Dall'Agnese Y, Taberna PL, Gogotsi Y, Simon P. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2305–2309
- 155 Luo J, Fang C, Jin C, Yuan H, Sheng O, Fang R, Zhang W, Huang H, Gan Y, Xia Y, Liang C, Zhang J, Li W, Tao X. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 7794–7806
- 156 Feng J, Chernova NA, Omenya F, Tong L, Rastogi AC, Stanley Whittingham M. *J Solid State Electrochem*, 2018, 22: 1063–1078
- 157 Satish R, Aravindan V, Ling WC, Madhavi S. *ChemistrySelect*, 2016, 1: 3316–3322
- 158 Secchiaroli M, Giuli G, Fuchs B, Marassi R, Wohlfahrt-Mehrens M, Dsoke S. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11807–11816
- 159 Prabakaran SRS, Anslin Star R, Kulkarni AR, Michael MS. *Curr Appl Phys*, 2015, 15: 1624–1633
- 160 Hagen M, Cao WJ, Shellikeri A, Adams D, Chen XJ, Brandt W, Yturriaga SR, Wu Q, Read JA, Jow TR, Zheng JP. *J Power Sources*, 2018, 379: 212–218
- 161 Li H, Cheng L, Xia Y. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8: A433
- 162 Wasilński K, Półrolniczak P, Walkowiak M. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 850–854
- 163 Kaliyappan K, Chen Z. *Nano Energy*, 2018, 48: 107–116
- 164 Yu X, Zhan C, Lv R, Bai Y, Lin Y, Huang ZH, Shen W, Qiu X, Kang F. *Nano Energy*, 2015, 15: 43–53
- 165 Zhao X, Johnston C, Grant PS. *J Mater Chem*, 2009, 19: 8755–8760
- 166 Aravindan V, Mhamane D, Ling WC, Ogale S, Madhavi S. *ChemSusChem*, 2013, 6: 2240–2244
- 167 Ye L, Liang Q, Lei Y, Yu X, Han C, Shen W, Huang ZH, Kang F, Yang QH. *J Power Sources*, 2015, 282: 174–178
- 168 Li H, Shen L, Wang J, Fang S, Zhang Y, Dou H, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 16785–16790
- 169 Stoller MD, Murali S, Quarles N, Zhu Y, Potts JR, Zhu X, Ha HW, Ruoff RS. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 3388–3391
- 170 Babu B, Lashmi PG, Shaijumon MM. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 289–296
- 171 Gokhale R, Aravindan V, Yadav P, Jain S, Phase D, Madhavi S, Ogale S. *Carbon*, 2014, 80: 462–471
- 172 Puthusseri D, Aravindan V, Anothumakkool B, Kurungot S, Madhavi S, Ogale S. *Small*, 2014, 4: 4395–4402
- 173 Mhamane D, Aravindan V, Kim MS, Kim HK, Roh KC, Ruan D, Lee SH, Srinivasan M, Kim KB. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5578–5591
- 174 Sennu P, Choi HJ, Baek SG, Aravindan V, Lee YS. *Carbon*, 2016, 98: 58–66
- 175 Li B, Dai F, Xiao Q, Yang L, Shen J, Zhang C, Cai M. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600802
- 176 Lee ME, Cho SY, Yoon HJ, Yun YS, Jin HJ. *J Ind Eng Chem*, 2018, 57: 284–289
- 177 Mendes TC, Zhou F, Barlow AJ, Forsyth M, Howlett PC, MacFarlane DR. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 763–771
- 178 Song X, Ma X, Ning G, Gao D, Yu Z, Xiao Z. *Appl Surf Sci*, 2018, 442: 467–475
- 179 Sun F, Liu X, Wu HB, Wang L, Gao J, Li H, Lu Y. *Nano Lett*, 2018, 18: 3368–3376
- 180 Xia Q, Yang H, Wang M, Yang M, Guo Q, Wan L, Xia H, Yu Y. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701336
- 181 Cho SY, Kim NR, Jin HJ, Yun YS. *ChemElectroChem*, 2017, 4: 2079–2083
- 182 Li D, Ye C, Chen X, Wang S, Wang H. *J Power Sources*, 2018, 382: 116–121
- 183 Ding J, Li Z, Cui K, Boyer S, Karpuzov D, Mitlin D. *Nano Energy*, 2016, 23: 129–137
- 184 Wang H, Mitlin D, Ding J, Li Z, Cui K. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5149–5158
- 185 Ding J, Wang H, Li Z, Cui K, Karpuzov D, Tan X, Kohandehghan A, Mitlin D. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 941–955
- 186 Wang P, Yang B, Zhang G, Zhang L, Jiao H, Chen J, Yan X. *Chem Eng J*, 2018, 353: 453–459
- 187 Yang B, Chen J, Lei S, Guo R, Li H, Shi S, Yan X. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702409

- 188 Boltersdorf J, Delp SA, Yan J, Cao B, Zheng JP, Jow TR, Read JA. *J Power Sources*, 2018, 373: 20–30
- 189 Dahbi M, Ghamouss F, Tran-Van F, Lemordant D, Anouti M. *Electrochim Acta*, 2012, 86: 287–293
- 190 Kwon YK, Choi W, Choi HS, Lee JK. *Electron Mater Lett*, 2013, 9: 751–754
- 191 Kim GT, Jeong SS, Joost M, Rocca E, Winter M, Passerini S, Balducci A. *J Power Sources*, 2011, 196: 2187–2194
- 192 Sugimoto T, Atsumi Y, Kono M, Kikuta M, Ishiko E, Yamagata M, Ishikawa M. *J Power Sources*, 2010, 195: 6153–6156
- 193 Sun XG, Liao C, Shao N, Bell JR, Guo B, Luo H, Jiang D, Dai S. *J Power Sources*, 2013, 237: 5–12
- 194 Wu F, Zhu Q, Chen R, Chen N, Chen Y, Li L. *Nano Energy*, 2015, 13: 546–553
- 195 Liu S, Liu S, Huang K, Liu J, Li Y, Fang D, Wang H, Xia Y. *J Solid State Electrochem*, 2012, 16: 1631–1634
- 196 Zhang J, Shi Z, Wang C. *Electrochim Acta*, 2014, 125: 22–28
- 197 Zhang J, Wu H, Wang J, Shi J, Shi Z. *Electrochim Acta*, 2015, 182: 156–164
- 198 Yuan M, Liu W, Zhu Y, Xu YJ, Zhao F. *Mater Review*, 2013, 27: 14–16
- 199 Sivakkumar SR, Pandolfo AG. *Electrochim Acta*, 2012, 65: 280–287
- 200 Kim M, Xu F, Lee JH, Jung C, Hong SM, Zhang QM, Koo CM. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10029–10033
- 201 Yao K, Cao WJ, Liang R, Zheng JP. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1480–A1486
- 202 Cao WJ, Luo JF, Yan J, Chen XJ, Brandt W, Warfield M, Lewis D, Yturriaga SR, Moye DG, Zheng JP. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A93–A98
- 203 Yan J, Cao WJ, Zheng JP. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A2164–A2170
- 204 Park MS, Lim YG, Kim JH, Kim YJ, Cho J, Kim JS. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1002–1006
- 205 Jeżowski P, Fic K, Crosnier O, Brousse T, Béguin F. *Electrochim Acta*, 2016, 206: 440–445
- 206 Zhang SS. *J Power Sources*, 2017, 343: 322–328
- 207 Jeżowski P, Crosnier O, Deunf E, Poizot P, Béguin F, Brousse T. *Nat Mater*, 2017, 17: 167–173

Research progress in nonaqueous lithium/sodium-ion capacitors

Junwei Lang^{1,2}, Xu Zhang¹, Bingjun Yang¹, Hongxia Li^{1,3}, Xingbin Yan^{1,2*}

¹ Laboratory of Clean Energy Chemistry and Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

² Qingdao Center of Resource Chemistry & New Materials, Qingdao 266071, China

³ School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

*Corresponding author (email: xbyan@licp.cas.cn)

Abstract: Lithium/sodium ion capacitors have been widely studied because they can combine the advances of supercapacitors and lithium/sodium ion batteries. They have higher energy density than conventional capacitors and higher power density than lithium/sodium ion batteries. In this review, the working principle, development status, bottleneck problem and improvement method of lithium/sodium ion capacitors are introduced. We mainly focus on the comparison of the lithium/sodium storage properties of the same kind of electrode materials and the performance of the corresponding lithium/sodium ion capacitors. We also point out the recent R&D process that is mainly focus on the improvement on the capacity and kinetics imbalance between the positive and negative electrodes, and the aims are to construct high-performance lithium/sodium ion batteries having high energy density, high power density and long cycle stability. Finally, the future development of lithium/sodium ion capacitors is summarized and prospected.

Keywords: lithium ion capacitor, sodium ion capacitor, asymmetric supercapacitor, energy density, power density

doi: 10.1360/N032018-00204